ÜBER KOMPLEXE AUS GOLDHALOGENIDEN UND AZOVERBINDUNGEN

ALFRED KONIETZNY

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546016_0027

Über Komplexe aus Goldhalogeniden und Azoverbindungen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Alfred Konietzny

aus

Kassel

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel

2. Prof. Dr. ~~R. Kompp~~ W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: ~~24.~~ 25. OKT. 1972

Ein Mensch malt, von Begeisterung wild,
Drei Jahre lang an einem Bild.
Dann legt er stolz den Pinsel hin
Und sagt: „Da steckt viel Arbeit drin".
Doch damit war's auch leider aus:
Die Arbeit kam nicht mehr heraus.

Eugen Roth

Herrn Prof. Dr. R. HÜTTEL,

meinem verehrten Lehrer, danke ich herzlich für die stets bereitwillige Förderung dieser Arbeit wie auch für die jederzeit erwiesene persönliche Unterstützung. Seiner wohlwollenden Freundlichkeit gilt mein besonderer Dank.

Herrn Prof. Dr. F. WILLE

bin ich für eine Fülle anregender und wertvoller Diskussionen sehr verbunden.

Inhalt

Seite

I. Einleitung 1

II. Die Darstellung der Komplexe 2
1. Komplexe des einwertigen Goldes 2
2. Komplexe des dreiwertigen Goldes 2
a. Umsetzung von Azoverbindungen mit $AuHal_3$ in CS_2 ... 3
b. Umsetzung von Azoverbindungen mit $AuHal_3$ in Äther 4
c. Umsetzung von Azoverbindungen mit AuCl und Chlor .. 4
d. Umsetzung von Azoverbindungen mit Gold und Halogen 4
3. Diazenium-Salze der Gold-Halogenwasserstoffsäuren .. 5

III. Der strukturelle Aufbau der Gold-Azo-Komplexe 6
1. Koordinationsmöglichkeiten der Azogruppe 6
a. Bindung eines Acceptors durch die π-Elektronen der Azogruppe 6
b. Bindung eines Acceptors durch das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms 9
c. Bindung eines Acceptors durch die beiden freien Elektronenpaare der Azogruppe 10
d. Die Azogruppe aus theoretischer Sicht 11
2.a. Bindungsmöglichkeiten des einwertigen Goldes 13
b. Bindungsmöglichkeiten des dreiwertigen Goldes 14
3.a. Die Struktur der Gold(I)-Komplexe 16
b. Die Struktur der Komplexe Azo.$AuHal_3$ 17
c. Die Struktur der Diazenium-Salze 18

IV.1. Eigenschaften der Azo-Komplexe und Diazenium-Aurate 20
2. Reaktionen der Komplexe Azo.$AuHal_3$ 20
3. Thermische Zersetzung des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$ 22

V. Die spektralen Eigenschaften der Komplexe 29
1. ^{1}H-Kernresonanz-Spektren 29
a. Komplexe von aliphatischen Azoverbindungen 29
b. Komplexe von aromatischen Azoverbindungen 32
2. Elektronenspektren 38
a. Elektronenübergänge in Azoverbindungen 38
b. Elektronenübergänge in Goldverbindungen 39
c. Elektronenspektren der komplexen Verbindungen 40
3. Infrarot- und Raman-Spektren 44

Seite

VI. Molekulargewichtsbestimmungen 50

VII. Experimentelle Angaben 51
1. Vorbemerkungen 51
2. Lösungsmittel 51
3. Goldhalogenide 52
4. Azoverbindungen 53
a. Darstellung 53
b. Reinigung 55
c. Eigenschaften 55
d. Verbindungen 56
5. Komplexe des Typs Azo.$AuHal_3$ 63
a. Darstellung 63
b. Reinigung 63
c. Lösungen der Komplexe 64
d. Umsetzungen 66
6. Komplexe des einwertigen Goldes 75
7. Diazenium-Salze 77
a. Salze des Typs Azo.$HAuHal_4$ 77
b. N,N'-Diaryl-N-methyl-diazenium-perchlorat 78
8. Thermische Zersetzung des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$ 80
a. Analytische Fragen 80
b. Zersetzungsreaktionen 83
9. Molekulargewichtsbestimmungen 89

VIII. Zusammenfassung 91

IX. Literatur 92

I. Einleitung

In den letzten Jahren ist das Bindungsvermögen von Gold(I)- und Gold(III)chlorid für ungesättigte Kohlenwasserstoffe in mehreren Arbeiten untersucht worden [1-6]. Die genannten Goldsalze bilden verschiedene Komplexe der Typen en.AuCl, en.Au_2Cl_2 und $en_xAu_2Cl_4$ (mit x = 1 - 3), wobei die Abkürzung "en" ein Molekül mit einer oder mehreren CC-Mehrfachbindungen symbolisieren soll. Olefin- oder Acetylen-Bindungen besitzen demnach die Fähigkeit, mit je einem Molekül Gold(I)chlorid zu koordinieren. Auch die Substanzen, die eine Au_2Cl_4-Gruppierung enthalten, stellen nach Arbeiten aus allerjüngster Zeit [7,8] Komplexe des einwertigen Goldes dar und setzen sich nach der schematischen Formel

$$(en_xAu)^{\oplus}\ (AuCl_4)^{\ominus} \qquad x = 1-3$$

zusammen. Komplexe des dreiwertigen Goldes scheinen sehr labil zu sein, so daß Anhaltspunkte für ihre kurzfristige Existenz im gelösten Zustand bei tiefer Temperatur (-80°) bisher lediglich im Fall des 2-Butins aufgefunden wurden [9].

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten interessierte die Frage, ob auch die "olefinähnlichen" Azoverbindungen zur Komplexbildung mit Goldhalogeniden befähigt sind. Da dies tatsächlich zutraf, ergab sich als Aufgabenstellung dieser Arbeit das Auffinden von Darstellungsmethoden, die Aufklärung der Struktur sowie die Beschreibung der Eigenschaften und der Reaktionsfähigkeit der neuen Verbindungen.

II. Die Darstellung der Komplexe

II.1. Komplexe des einwertigen Goldes

Die Versuche, durch Umsetzung von Gold(I)chlorid mit Azoverbindungen zu Komplexen des Typs "Azo.AuCl" zu gelangen (die Abkürzung "Azo" steht für ein Molekül einer Azoverbindung), hatten kein positives Ergebnis. Der Grund dafür liegt nicht in der Unlöslichkeit des Gold(I)chlorids, sondern in seiner Neigung, nach der Gleichung

$$3\ AuCl \longrightarrow 2\ Au + AuCl_3$$

zu disproportionieren [10], wonach dann das dreiwertige Gold mit der bereitstehenden Azoverbindung zu einem Vertreter der im Abschnitt II.2. beschriebenen Komplexe des Typs "Azo.$AuCl_3$" reagiert.

Lösliche Gold(I)-Verbindungen wie en.AuCl, Au(CO)Cl oder Triphenylphosphan.AuCl reagieren nicht mit Azoverbindungen.

Bemerkenswerterweise gelingt es, einen Azo-Komplex des einwertigen Goldes herzustellen, wenn man vom weitgehend kovalent gebundenen Gold(I)chlorid zum ionisch aufgebauten Salz Gold(I)-perchlorat übergeht. Aus Triphenylphosphan.AuCl, Silberperchlorat und einer Azoverbindung (z.B. p,p'-Azotoluol) bildet sich in Methylenchlorid ein Komplex des Typs $(Azo.Au.Triphenylphosphan)^{\oplus}\ ClO_4^{\ominus}$, der vom unlöslichen Silberchlorid abgetrennt und isoliert werden kann. In diesem Zusammenhang sei an die Erhöhung der Komplexbildungstendenz einwertiger Metallionen der ersten Nebengruppe durch die Anionen komplexer Halogeno- und Oxo-Säuren erinnert (z.B. bei Ag(I) [11] und bei Au(I) [7], ferner ist bei Silberperchlorat die Reaktion mit Azobenzol zu einem wenig charakterisierten Komplex $(Azobenzol)_3(AgClO_4)_2$ [12] bekannt).

II.2. Komplexe des dreiwertigen Goldes

Setzt man Azoverbindungen mit den Halogeniden $AuHal_3$ des dreiwertigen Goldes (Hal = Cl, Br) bei Raumtemperatur oder darunter in organischen Lösungsmitteln um, so bilden sich kristalline 1:1-Addukte der analytisch gesicherten Zusammensetzung Azo.$AuHal_3$.

Durch das hohe Oxidationspotential des dreiwertigen Goldes ist die Auswahl sowohl der Reaktionspartner wie auch der verwendbaren Lösungsmittel stark eingeschränkt, z.B. sind Azodicarbonsäure-Ester an den Alkylgruppen zu leicht oxidierbar, während andere Azoverbindungen, z.b. Azo-isobuttersäurenitril, ausscheiden, weil die neben den Azo-Stickstoffatomen vorhandenen funktionellen Gruppen gegenüber den Goldhalogeniden wesentlich reaktiver sind.
Von der Seite der Lösungsmittel haben sich Kohlenstoffdisulfid und Diäthyläther bewährt, Essigester oder Nitrobenzol sind weniger gut geeignet.
Die folgenden Komplexe wurden analysenrein hergestellt:

Azomethan.$AuCl_3$

Azobenzol.$AuCl_3$ Azobenzol.$AuBr_3$

o,o'-Azotoluol.$AuCl_3$

m,m'-Azotoluol.$AuCl_3$

p,p'-Azotoluol.$AuCl_3$ p,p'-Azotoluol.$AuBr_3$

p,p'-Azoanisol.$AuCl_3$

4,4'-Dichlor-azobenzol.$AuCl_3$

Benzo(c)cinnolin.$AuCl_3$

1,1'-Azonaphthalin.$AuCl_3$

Zur Darstellung dieser Substanzen ist eine Reihe von Wegen beschreitbar.

II.2.a. Umsetzung von Azoverbindungen mit Gold(III)halogeniden in Kohlenstoffdisulfid

Wird eine Azoverbindung mit Gold(III)chlorid oder Gold(III)-bromid umgesetzt, das in einer kleinen Menge Kohlenstoffdisulfid teilweise gelöst ist, so bildet sich in kurzer Zeit ein 1:1-Addukt. Die Umsetzung mit aromatischen Azoverbindungen kann bei Raumtemperatur erfolgen, aliphatische müssen bei ca. -40° zur Reaktion gebracht werden, weil sie sonst zu rasche Oxidation erleiden (vgl. auch Lit. 13). Diese Methode ist besonders für den Einsatz von Gold(III)bromid geeignet.

II.2.b. Umsetzung von Azoverbindungen mit Gold(III)halogeniden in Diäthyläther

Löst man Gold(III)chlorid (oder weniger günstig Gold(III)bromid) bei -40° in trockenem Diäthyläther und gibt die vorgekühlte Lösung einer Azoverbindung im gleichen Lösungsmittel hinzu, so beobachtet man nach wenigen Minuten die Kristallisation des 1:1-Komplexes Azo.$AuHal_3$.
Große Lösungsmittel-Volumina lassen sich umgehen, wenn man die Reaktion in Suspension durchführt. Diese Methode ist aber nicht zu empfehlen, da die Reaktionszeit mehrere Stunden beträgt und der Endpunkt schwer erkennbar ist.
Die entstehenden Produkte sind oft nicht einheitlich. Es bilden sich nebenher Salze der Form Azo.$HAuHal_4$, deren Darstellung im Abschnitt II.3. beschrieben wird. Diese Nebenprodukte setzen nicht nur die Ausbeute an gewünschtem Komplex empfindlich herab, sondern sind auch meist nicht mehr vom Hauptprodukt abtrennbar.

II.2.c. Umsetzung von Azoverbindungen mit Gold(I)chlorid und Chlor

Gold(I)chlorid, das in Tetrachlormethan-Nitrobenzol (20 : 1) suspendiert ist, wird beim Einleiten von Chlorgas oxidiert und bei Anwesenheit einer aromatischen Azoverbindung direkt in den Komplex Azo.$AuCl_3$ übergeführt. Die heterogene Reaktion ist erst nach mehreren Stunden beendet.
Wegen der Anwesenheit freien Chlors ist die Methode nur zur Umsetzung solcher Azoverbindungen geeignet, die unter den Reaktionsbedingungen nicht von Chlor angegriffen werden.

II.2.d. Umsetzung von Azoverbindungen mit Gold und Halogenen

In einer Eintopf-Reaktion entstehen Komplexe der Zusammensetzung Azo.$AuHal_3$ (Hal = Cl, Br), wenn ein Gemisch aus Goldpulver und Azoverbindung mit der stöchiometrischen, in Tetrachlormethan oder Kohlenstoffdisulfid gelösten Menge Halogens bei Raumtemperatur intensiv geschüttelt wird. Die heterogene Reaktion ist erst nach mehreren Tagen beendet.
Auch diese Methode ist nur anwendbar, wenn die Azoverbindung vom Halogen nicht angegriffen wird.

II.3. Diazenium-Salze der Gold-Halogenwasserstoffsäuren

Bereits im Jahre 1897 [14] wurde beschrieben, daß die unbeständigen Chlorhydrate der "Azophenole" durch Zusatz von Platinchlorid oder Goldchlorid stabilisiert und aus salzsaurer Lösung als Doppelchloride ausgefällt werden. Die Verbindung

$$(C_6H_5.N{:}N.C_6H_4.OC_2H_5.HCl)_2AuCl_3,$$

deren Formel nach dem Metallgehalt aufgestellt wurde, fand aber in der späteren Literatur keine Erwähnung mehr.
Auch das Golddoppelsalz des Cinnolins ist hergestellt und als

$$(C_8H_6N_2.HCl)_2AuCl_3$$

formuliert worden [15].
Die Salze der Zusammensetzung $Azo.HAuHal_4$, die nach HÜNIG [16] als Diazenium-Salze zu bezeichnen sind, lassen sich in reiner Form am besten durch die Umsetzung von in Methylenchlorid gelöstem Komplex $Azo.AuHal_3$ und trockenem Halogenwasserstoff oder durch Eintragen der stöchiometrischen Mengen von Gold(III)halogenid und Azoverbindung in Eisessig, der überschüssigen Halogenwasserstoff gelöst enthält, herstellen.

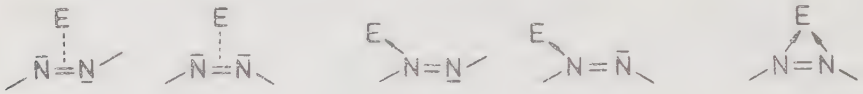
Bei der Synthese der Komplexe nach Methode II.2.b. wird in vielen Fällen das Salz neben der Verbindung $Azo.AuHal_3$ gebildet. Seiner Entstehung geht die Reduktion eines Teiles des eingesetzten Gold(III)halogenids durch das Lösungsmittel voraus, wobei Halogenwasserstoff freigesetzt wird [17].

Neuere Untersuchungen an Diazeniumsalzen von anderen komplexen Metall-halogeno-säuren wurden 1968 von DENNING und THATCHER [18] sowie 1970 von NICHOLLS und WARBURTON [19] durchgeführt.

III. Der strukturelle Aufbau der Gold-Azo-Komplexe

III.1. Koordinationsmöglichkeiten der Azogruppe

Für die Struktur von 1:1-Komplexen der Azoverbindungen mit einem Acceptor E ist eine Reihe von Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen.



1 a 1 b 2 a 2 b 3

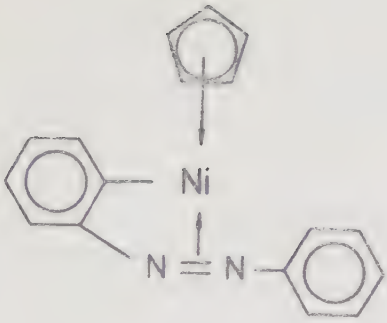
Mit der Schreibweise 1 soll die Bindungsbeziehung des Elektrophils E zum π-Elektronenpaar der Azogruppe, mit 2 zu einem freien (nichtbindenden) Elektronenpaar eines der beiden Azo-Stickstoffatome, mit 3 zu beiden nichtbindenden Elektronenpaaren gleichermaßen angedeutet werden.

III.1.a. Bindung eines Acceptors durch die π-Elektronen der Azogruppe

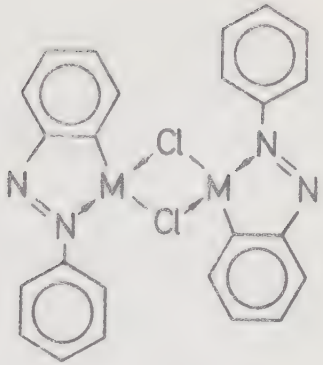
Die Formulierung 1 beschreibt die Analogie zu Metall-Olefin-π-Komplexen sehr deutlich. Wie dort das Metallion, so ist hier ein Acceptor E oberhalb der Molekülebene lokalisiert, im Idealfall senkrecht über dem Schwerpunkt der Doppelbindung, gleich weit von beiden N-Atomen entfernt.

KHARASCH und ASHFORD [20] glaubten schon 1936, einen Komplex aus Platin-tetrachlorid und zwei Molekülen Azobenzol isoliert zu haben, in dem die Azogruppen jeweils über ihre π-Elektronen an das Metallhalogenid gebunden sein sollten [21]. Seit 1968 ist nun bekannt, daß es sich hierbei lediglich um das Hexachloroplatinat(IV) des protonierten Azobenzols mit der Formel $(C_{12}H_{11}N_2)_2PtCl_6$ gehandelt hat [18], das aber schon 1903 erstmals beschrieben wurde [22].

KLEIMAN und DUBECK [23], die 1963 π-Cyclopentadienyl-2(phenylazo)-phenyl-nickel (4) herstellten, hielten allein auf Grund des Elektronenspektrums das Vorliegen einer π-Bindung zwischen dem Nickelatom und dem Azo-System für wahrscheinlich, räumten

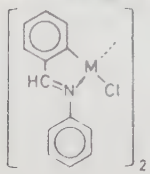


4

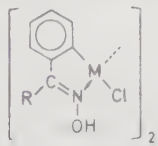


5

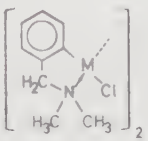
aber ein, daß die genaue Position des Metallatoms zur N=N-Gruppe nur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmbar sei.
COPE und SIEKMAN [24] gelang es 1965, ähnliche Verbindungen mit einer stabilen Metall-C-σ-Bindung (Metall = Pd, Pt) darzustellen. Die Struktur, die sie für ihre Chlor-2-(phenylazo)-phenyl-Metall-Dimeren 5 vorschlugen, war der Struktur des Nickel-Komplexes 4 ähnlich. Die Autoren formulierten jedoch ohne weitere Diskussion, insbesondere ohne die Möglichkeit einer Koordination der π-Elektronen der N=N-Bindung mit dem Metall in Betracht zu ziehen, eine dative N-Metall-Bindung, an der sich das N-Atom des nicht-metallierten Ringes beteiligt (vgl. Abschnitt III.1.b.). Azomethine [25] oder aromatische Oxime [26] reagieren in der gleichen Weise wie aromatische Azoverbindungen mit Metallhalogeniden (z.B. Palladiumchlorid) zu den ringmetallierten Komplexen 6 oder 7.
Schon 1967 gelang COPE, KLIEGMAN und FRIEDRICH [27] der Nachweis, daß π-Elektronen außerhalb des metallierten Benzolrings nicht entscheidend in der Metallierungsreaktion mitwirken oder zur Stabilisierung der entstehenden Komplexe beitragen, da auch N,N-Dimethyl-benzylamin zu 8 umgesetzt werden konnte. Die Formulierung 4 erscheint daher recht fragwürdig.



6



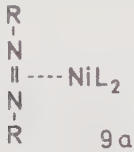
7



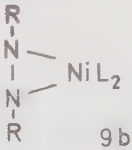
8

Neuere Arbeiten sind geeignet, die Existenz von Metall-Azo-π-Beziehungen zweifelsfrei zu belegen. Eine Reihe solcher Komplexe, die Iridium, Platin [28], Molybdän [29], Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium und Nickel [30] enthalten, ist inzwischen bekannt.

KLEIN und NIXON [31] stellten für die von ihnen synthetisierte dunkelrote, luftempfindliche Nickel(0)-Verbindung 9 zwei Formulierungen zur Wahl, die in den bei Metall-Olefin-Komplexen üblichen Darstellungen von Bindung (9a) und Rückbindung (9b) ihre formale Entsprechung finden.



9a

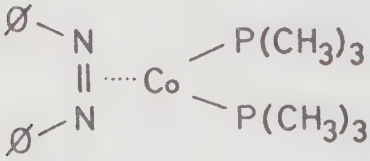


9b

$R = C_6H_5$

$L = PR_3$

Präzise theoretische Bindungsvorstellungen wurden bisher in keiner der erschienenen Arbeiten dargelegt (vgl. z.B. Lit. 28 und 31), dennoch darf man schließen, daß die Donor-Wirkung eines elektronenreichen Metallatoms die wichtigste Grundlage für einen π-Komplex sein muß: im Molekül 9 nahm man nullwertiges Nickel an; der in Aussehen und Zusammensetzung ähnliche und ebenso luftempfindliche Kobalt-Komplex 10 weist Paramagnetismus auf und enthält daher mit Sicherheit Kobalt der Oxidationsstufe Null [32].



10

$Ni(PhN=NPh)(Bu^tNC)_2$

11

Die Azoverbindung muß ihrerseits als Acceptor wirken können: Die IR- und NMR-Daten der wiederum äußerst luftempfindlichen Nickel(0)-Verbindung 11 verhalfen dazu, den starken π-Säure-Charakter des Azobenzols tatsächlich nachweisen und in etwa mit dem von Fumarsäuredinitril vergleichen zu können [33]. Daß 11 die Stereometrie eines π-Komplexes besitzt, geht aus der Röntgenstrukturanalyse eindeutig hervor [34].

III.1.b. Bindung eines Acceptors durch das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms

Greift ein Acceptor E die Azogruppe in der Molekülebene an, so wird ein planarer, unsymmetrischer Komplex 2 gebildet. (Auf die symmetrische Koordination 3, die nur bei cis-Azoverbindungen denkbar ist, wird im Abschnitt III.1.c. eingegangen).
In der Struktur 2 ist die den Azoxyverbindungen analoge Atomanordnung erkennbar, in der formal ein Sauerstoff-Atom den Acceptor E vertritt. Am bekanntesten sind die Azoxyverbindungen mit trans-Anordnung der Substituenten bezüglich der N=N-Bindung (2a), aber auch cis-Azoxyverbindungen (2b) sind beständig [35-37].

In dieser Bindungsweise gleicht das Verhalten der Azoverbindungen dem anderer stickstoff-haltiger Moleküle, die von vornherein nicht mehr als ein Stickstoffatom besitzen und folglich als einzähnige Liganden reagieren (z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin und Pyridin oder Nitrile). Eine solche Beteiligung der Azogruppe nimmt man in fast allen Arbeiten über Chlor-(phenylazophenyl-C^2,N')-Metallverbindungen an [30].
Vom Azomethan.$(CuCl)_2$, einem der am längsten bekannten Azokomplexe [38], existiert eine Röntgenstrukturanalyse des Kristalls [39]. Bei Berücksichtigung der Atomabstände und Bindungswinkel wurde auf die Beteiligung der beiden freien, nichtbindenden Elektronenpaare des trans-Azomethans geschlossen (Abb. 1).

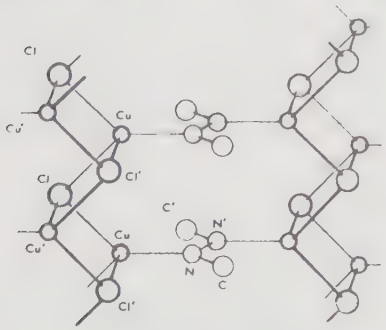
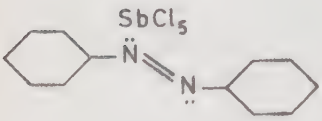


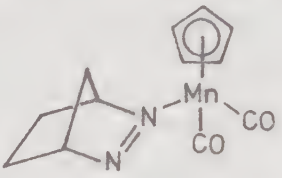
Abb. 1:
Struktur des Komplexes Azomethan.$(CuCl)_2$

Viele metallhaltige ortho-substituierte aromatische Azoverbindungen wurden und werden als Farbstoffe technisch genutzt. Auch in diesen Chelatkomplexen nimmt man generell die Koordination eines Stickstoffatoms der Azogruppe mit dem Metall an, wie sie

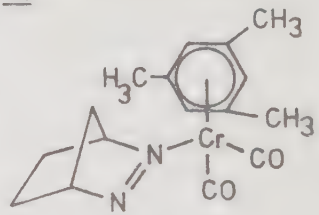
durch Röntgenstrukturanalyse im Modellfall des kristallinen Kupfer(II)-bis-benzolazo-β-naphthols [40] nachgewiesen werden konnte. Die Komplexe von Azobenzol oder anderen Azoverbindungen mit Palladium(II)chlorid [41-43] oder Antimon(V)chlorid [44], die keine C-Metall-σ-Bindung enthalten, werden stets mit einer Bindung zwischen dem Metallatom und dem freien Elektronenpaar eines Azostickstoffatoms formuliert, z.B. 12.



12



13



14

BALCH und PETRIDIS [41] konnten an Hand von ^{1}H-kernmagnetischen Messungen beim Azomethan$_2$PdCl$_2$ nachweisen, daß die Azoverbindung unsymmetrisch an das Metallhalogenid gebunden ist. MURRAY [42] vermutete, daß Azoverbindungen nur in ihrer cis-Form in Komplexe eingebaut würden. In den Fällen, in denen tatsächlich cis-Azomoleküle als Liganden fungieren, sind a priori die zwei symmetrischen Strukturen 1b und 3 sowie die unsymmetrische 2b denkbar. DENNING und THATCHER [45] beobachteten, daß die Bindung aliphatischer cis-Azoverbindungen an Platin(II) durch die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen zustande kommt. Inzwischen bewiesen auch HERBERHOLD und GOLLA [46], wieder mit Hilfe von ^{1}H-NMR-Spektren, daß die cis-konfigurierte Azogruppe das Metall in den Verbindungen 13 und 14 entsprechend Struktur 2b unsymmetrisch bindet.

III.1.c. Bindung eines Acceptors durch die beiden freien Elektronenpaare der Azogruppe

Die Struktur 3 ist bisher lediglich im Zusammenhang mit der Protonierung von Azoverbindungen (E = H$^\oplus$) zum Gegenstand der Diskussion geworden. Näheres dazu folgt im Abschnitt III.3.c.

III.1.d. Die Azogruppe aus theoretischer Sicht

Tiefere Einsicht in den Aufbau metallorganischer Verbindungen erwächst aus der Kenntnis der Wechselwirkungen der Elektronen der Komplexpartner. So konnte ein befriedigendes Bild für Silber(I)-Olefin-Komplexe erstmals auf der Basis der MO-Theorie entworfen und später (abgewandelt) auch auf andere Systeme übertragen werden [47].

Wichtig für Bindung und Rückbindung sind vor allem die höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale von Donor und Acceptor. Im folgenden soll die Donor- und Acceptor-Fähigkeit der Azogruppe -N=N'- in groben Zügen erörtert werden [48].

Jedes der beiden Azo-Stickstoffatome N und N' bildet durch das Mischen seiner 2s-, $2p_x$- und $2p_y$-Funktionen drei trigonale sp^2-Hybridorbitale aus, wogegen das $2p_z$-Atomorbital unverändert erhalten bleibt. Eine dieser trigonalen Hybridfunktionen wird zum Aufbau der N-N-σ-Bindung benutzt, die zweite ermöglicht die Bindung eines Substituenten, und die dritte dient zur Aufnahme eines Elektronenpaares, das meist - sehr vereinfacht - als freies Elektronenpaar n oder n' bezeichnet wird (Abb. 2).

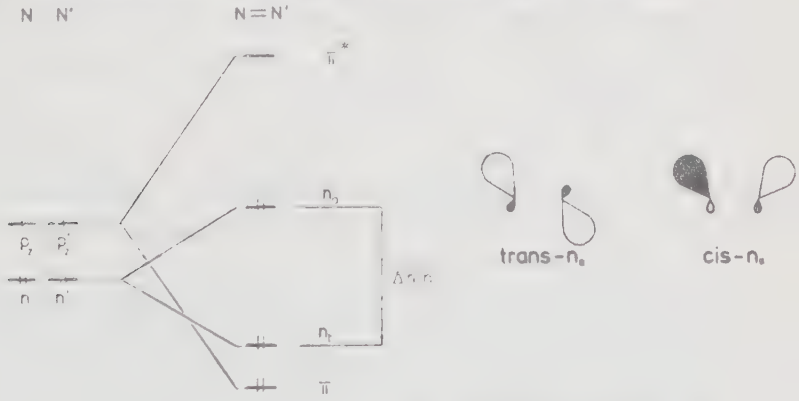


Abb. 2: Energieniveau-Schema der Azogruppe [48a] mit der vereinfachten Darstellung des n_a-Orbitals bei cis- und trans-Konfiguration

Ganz analog zu Olefinen lassen sich nun die p_z-Atomorbitale zu zwei Molekülorbitalen kombinieren, von denen das energetisch tiefer liegende (π) die p-Elektronen aufnimmt. Die n-Funktionen

sollten ebenfalls kombiniert werden können und zwei gefüllte n-Molekülorbitale ergeben, von denen eines energetisch ärmer (daher bindend, n_b), das andere aber energiereicher (daher antibindend, n_a) sein muß [49]. Über das Ausmaß dieser Wechselwirkung haben lange Zeit Kontroversen bestanden [50]. JAFFÉ [51] vertrat die Ansicht, daß ein solcher Effekt, falls er überhaupt auftritt, nur klein sein könne, wogegen vor allem ROBIN von einer groben Abschätzung der Orbitalüberlappungen [52] sowie von SCF-Rechnungen an cis- und trans-Diimin [49] dazu geführt wurde, der fraglichen Aufspaltung sogar betrachtliche Werte (bis über 7 eV!) zuzuweisen. Der Streit wurde entschieden, als HASELBACH, HASHMALL, HEILBRONNER und HORNUNG [50a] aus dem Photoelektronenspektrum von trans-Azomethan den Abstand $\Delta n_a n_b$ mit etwa 3.3 eV (ca. 26 000 cm^{-1}) entnehmen und größenordnungsmäßig durch semiempirische SCF-Rechnungen bestätigen konnten, die den etwas geringeren Wert von 2.2 eV lieferten.

Trotz dieser Ergebnisse ist noch eine Reihe von Fragen ungeklärt. Die elektronenspektroskopischen Daten des Azomethans, die von KORTÜM und RAU [53] gesammelt und eingehend ausgewertet wurden, lassen sich mit den Ergebnissen von HASELBACH und Mitarbeitern [50] nicht in Einklang bringen [48b]. Ebenso ist die Größe der Aufspaltung $\Delta n_a n_b$ bei aromatischen Azoverbindungen (z.B. Azobenzol) noch fraglich. KORTÜM und RAU [53] hielten 15 000 cm^{-1} für zutreffend, blieben aber damit erheblich unter dem später [50] bei Azomethan ermittelten Wert. Für die Richtigkeit ihrer Auffassung spricht die Tatsache, daß im Heterocyclus Pyridazin, der als cis-Azoverbindung angesehen werden kann, $\Delta n_a n_b$ elektronenspektroskopisch ziemlich sicher mit 12 000 cm^{-1} bestimmt worden ist [54, 55]. Auch Tetrazin zeigt zwei Banden im Elektronenspektrum mit einer Differenz von ca. 13 000 cm^{-1}, in der sich die erwähnte Aufspaltung zu erkennen gibt [54]. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich die Wechselwirkung, die bei cis-angeordneten trigonalen sp^2-Funktionen möglich ist, deutlich verstärkt, wenn man zur trans-Anordnung übergeht [48a, 49]. Auf weitere Aspekte soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die besetzten Orbitale n_a und n_b bindende bzw. antibindende Eigenschaften besitzen [49], daß das für Olefine charakteristische π-Orbital bei Azoverbindungen überhaupt nicht als Donor-Orbital in Erscheinung tritt,

daß aber stattdessen das niedrigste leere Orbital, nämlich π^*, befähigt sein sollte, der Azogruppe gegenüber elektronenreichen Partnern den Charakter eines Acceptors zu verleihen (vgl. Abschnitt III.1.a.).

In Anbetracht der geschilderten Verhältnisse ist bei Umsetzungen von Azomolekülen mit den elektronenarmen Gold(III)halogeniden nicht mit dem Auftreten von π-Komplexen zu rechnen, allenfalls könnte das elektronenreichere einwertige Gold in diesem Sinne reagieren. Daher kann der Strukturvorschlag 1 bei der Beschreibung der Komplexe Azo.$AuHal_3$ ausgeschlossen werden; er wäre lediglich bei Anwendung auf Gold(I)verbindungen zu überprüfen.
Während im π-Orbital die Stellen größter Elektronendichte symmetrisch zwischen den Stickstoffatomen lokalisiert sind, halten sich die n-Elektronen bevorzugt in der Nähe der Stickstoffatome auf. Die Bindung eines Acceptors mit Hilfe dieser Elektronen kann daher direkt zu einem unsymmetrischen Molekül der Struktur 2 führen, wobei die trans- oder die cis-Konfiguration der Azogruppe unverändert erhalten bleiben sollte.
Daraus folgt, daß man die vorgeschlagene Struktur 3 für den Übergangszustand der Reaktion halten kann, in der sich die beiden möglichen Komplexe 2b einer cis-Azoverbindung ineinander umwandeln:

Ob auch die Möglichkeit besteht, diesen Übergangszustand so zu stabilisieren, daß er in der Form des ungesättigten Dreirings ein nachweisbares Zwischenprodukt wird, sei dahingestellt.

III.2.a. Bindungsmöglichkeiten des einwertigen Goldes

Da Ag(I) und Au(I) weitgehend die gleichen Ionen- und Verbindungstypen bilden, liegt es nahe, auf Au(I) die Strukturvorstellungen zu übertragen, die ORGEL [56] für Ag(I) formuliert hat. Das einwertige Gold (d^{10}) zeigt ebenso wie das einwertige Silber eine ausgeprägte Neigung, lineare zweifache Koordination

mit der Mikrosymmetrie $D_{\infty h}$ anzunehmen. Durch den relativ geringen Energieunterschied zwischen den besetzten 5d-Orbitalen und dem unbesetzten 6s-Orbital des einwertigen Goldes sollte eine weitgehende Hybridisierung der $5d_{z^2}$- und der 6s-Funktion erlaubt sein, die zu den Mischfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 führt (Abb. 3). Das Elektronenpaar, das sich zunächst im $5d_{z^2}$-Zustand befand, besetzt Ψ_2 und erzeugt so einen ringförmigen "äquatorialen" Bereich (x,y-Ebene) relativ hoher Elektronendichte, von dem Liganden abgestoßen, und "polare" Bereiche unter- und oberhalb der x,y-Ebene (in Richtung +z, -z) mit niedriger Elektronendichte, von denen Liganden angezogen werden.

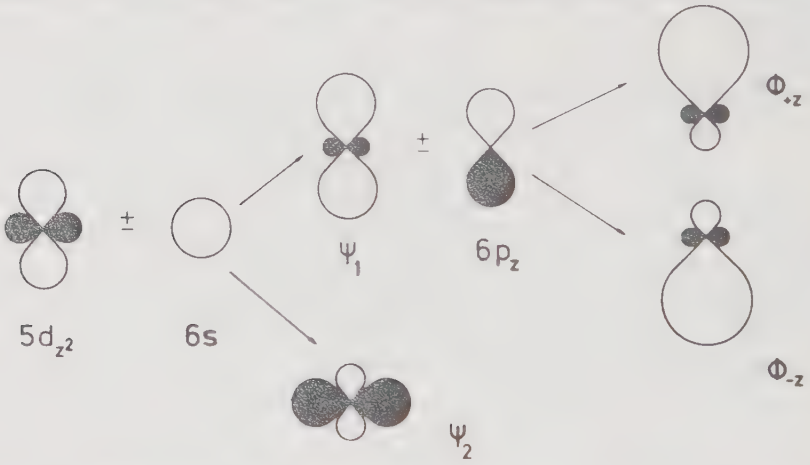


Abb. 3: Umwandlung von Atomorbitalen des einwertigen Goldes in die Bindungsorbitale Φ_{+z} und Φ_{-z}

Weiterhin entstehen durch Mischen von Ψ_1 mit dem $6p_z$-Orbital zwei leere Hybridfunktionen Φ_{+z} und Φ_{-z}, die hauptsächlich an den "Polen" lokalisiert sind und für die Bildung eines Paares linearer kovalenter Bindungen zur Verfügung stehen. Die restlichen vier Metallorbitale der 5d-Schale sind, vereinfacht ausgedrückt, nichtbindend und jeweils mit zwei Elektronen gefüllt.

III.2.b. Bindungsmöglichkeiten des dreiwertigen Goldes

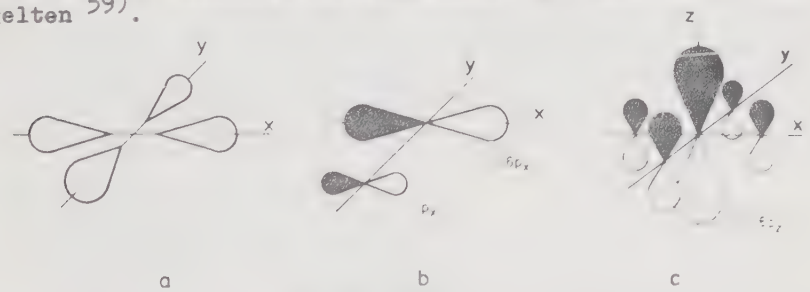
Die bisher bekannten Verbindungen des dreiwertigen Goldes haben meist die Gestalt quadratisch-planarer Komplexe (Mikrosymmetrie D_{4h}), ausgenommen sind nur die Fluor-Verbindungen AuF_3 und

$AuF_4^{\ominus}$, die mehr zur Ausbildung verzerrter oktaedrischer Strukturen neigen [57].

Die Bindungsverhältnisse in quadratisch-planaren Komplexen $AuX_4^{\ominus}$ (X = Cl, Br) lassen sich in der Sprache der Valence-Bond-Theorie anschaulich beschreiben [58]. Demnach beteiligen sich die leeren Metallorbitale 6s, $6p_x$, $6p_y$ und $5d_{x^2-y^2}$ des d^8-Ions an der Hybridisierung, die zu vier gerichteten leeren σ-Orbitalen führt. Diese Orbitale weisen in Richtung der x- und y-Achse (Abb. 4.a.) und sind zur Überlappung mit gefüllten Ligand-σ-Orbitalen geeignet (z.B. mit $3p_x$ oder $3p_y$ bei Cl, $4p_x$ oder $4p_y$ bei Br).

In der Ebene liegende gefüllte p-Orbitale der Liganden können mit den leeren $6p_x$- und $6p_y$-Funktionen des Metalls überlappen. Diese π-Bindung (π_h) ist nur schwach, weil die p-Funktionen des Metalls hauptsächlich für die beschriebenen σ-Bindungen benutzt werden (Abb. 4.b.).

Senkrecht zur x,y-Ebene stehende gefüllte p-Orbitale der Liganden können mit dem leeren $6p_z$-Orbital des Metalls in Wechselwirkung treten und starke π-Bindungen (π_v) ausbilden (Abb. 4.c.). Das betrifft besonders die Halogenide, die als gute π-Donoren gelten [59].



a b c

Abb. 4: Schematische Darstellung
a. der vier dsp^2-Hybridorbitale des dreiwertigen Goldes
b. der π_h-Bindung zwischen Au(III) und einem Liganden
c. der π_v-Bindung

Weitere schwache Bindungsbeziehungen, die außerdem noch in Frage kommen, sollen wegen ihrer untergeordneten Bedeutung nicht näher diskutiert werden.

Soweit d_π-Wechselwirkungen nicht möglich sind, können die gefüllten Metallorbitale xy, xz, yz und z^2 der 5d-Schale vereinfacht als "nichtbindend" gekennzeichnet werden.

Auch der Aufbau neutraler Moleküle wie der Gold(III)halogenid-Dimeren ist in der gleichen Weise zu verstehen, wobei zwei der sechs Halogen-Atome beide Goldatome miteinander verbinden. Wie ein Halogenid kann auch das Azid-Ion zu einem $AuX_4^{\ominus}$-Komplex angelagert werden, der in der ersten Koordinationssphäre ebenfalls quadratisch-planar ist. BECK und Mitarbeiter [60] wiesen nach, daß die Gold-Stickstoff-Bindung einen hohen Kovalenz-Anteil besitzt, und daß das Azid als π-Donor wirkt.

III.3.a. Die Struktur der Gold(I)-Komplexe

Die Koordination des p-Azotoluols mit dem einwertigen Gold hat die Verminderung der Elektronendichte des Azomoleküls zur Folge (im NMR-Spektrum nachweisbar). Schon dieser Befund ist mit der Vorstellung, daß ein π-Komplex gebildet wird, nicht vereinbar (vgl. die Abschnitte III.1.a. und III.1.d.). Ein zusätzliches Argument gegen eine solche π-Beziehung ist die geringe Veränderung des Elektronenspektrums im Bereich der $\pi-\pi^*$-Banden, da die Einbeziehung des π-Systems in eine Koordination mit einer drastischen Umordnung der Azo-Orbitale Hand in Hand gehen muß.

Die Annahme einer Bindung über ein n-Orbital der Azogruppe und das Φ_{+z}-Orbital des einwertigen Goldes vermag alle Beobachtungen widerspruchsfrei zu deuten. Der resultierende Komplex sollte planar und von sterischen Belastungen frei sein (Abb. 5).

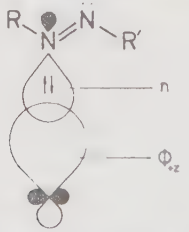


Abb. 5: Schematische Darstellung der bindenden Wechselwirkung des n-Orbitals einer trans-Azoverbindung mit dem Φ_{+z}-Orbital des $Au^{\oplus}$-Ions

Da die n-Φ_{+z}-Bindung allein zu schwach ist, ein Addukt Azo.$Au^{\oplus}$ zusammenzuhalten, kann auf die Mithilfe einer π-Säure nicht verzichtet werden. Der π-Acceptor ist fähig, durch d_π-Wechselwirkungen die Elektronendichte am Metallatom zu erniedrigen und dadurch die Azo-Gold-Bindung zu stärken. Dieses Ziel ist selbstverständlich nur erreichbar, wenn man das kovalent gebundene Chlorid vom Gold-Ion entfernt, gegen ein nur äußerst schwach kovalent bindungsfähiges Anion (z.B. Perchlorat) ersetzt und

damit die wichtige zweite Koordinationsstelle des einwertigen Goldes für die π-Säure (z.B. Triphenylphosphan) freihält.

III.3.b. Die Struktur der Komplexe Azo.$AuHal_3$

Die ermittelten Daten und Eigenschaften lassen erkennen, daß es sich bei den Komplexen Azo.$AuHal_3$ um monomere Moleküle handelt, die durch das einfache Formelgewicht repräsentiert werden (vgl. Abschnitt VI.). Da das Metallhalogenid unsymmetrisch an symmetrischen Azoverbindungen wie Azomethan oder p-Azotoluol angreift (vgl. Abschnitt V.1.), können die Strukturen 1 oder 3 keine Berücksichtigung finden, vielmehr kommt nur die Molekülgeometrie gemäß Vorschlag 2 in Betracht.
Den Aufbau der Komplexe kann man sich, ausgehend vom Tetrahalogeno-aurat(III), in der Weise vorstellen, daß ein Halogenid entfernt und durch eines der Stickstoffatome der Azogruppe ersetzt wird. Daraus sollte wiederum eine (eventuell an einer Ecke verzerrte) quadratisch-planare Anordnung in der ersten Koordinationssphäre des zentralen Goldatoms hervorgehen. Die Azoverbindung stellt ein gefülltes n-Orbital für die Bindung zur Verfügung.
Zwei Modellfälle sind nun zu diskutieren. Im ersten (Modell A) liegen die planare Azoverbindung und das Goldhalogenid in einer Ebene (Abb. 6), im zweiten (Modell B) stehen die Ebenen des organischen und des anorganischen Molekülteils senkrecht aufeinander.

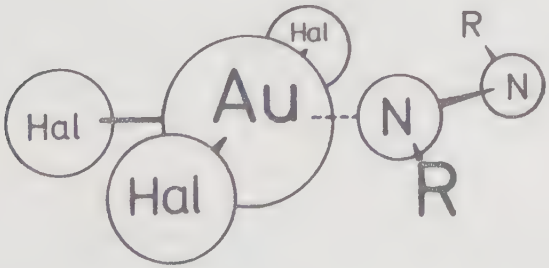
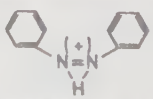


Abb. 6: Schematische Darstellung der planaren Struktur des Komplextyps Azo.$AuHal_3$ (Modell A)

Zwar ordnen sich Metallhalogenid und Ligand im Fall B sterisch besser an, doch muß man annehmen, daß die elektronischen Wechselwirkungen die Struktur bestimmen: Analog zur starken π-Donorfähigkeit der Halogenide tragen auch bei den Azoverbindungen die π-Elektronen wesentlich zur Bindung bei und ergänzen die kovalente Gold-Stickstoff-Beziehung. Diese Wechselwirkung ist besonders im Modell A möglich, in dem sich die p-Funktionen der Halogenide (3p bei Cl, 4p bei Br), des Goldes (6p), der Azogruppe (2p) und eventuell auch p-Funktionen der Substituenten R an der Azogruppe zu einem ausgedehnten π-System vereinigen können.
Zu beachten sind auch die sterischen Ansprüche des Goldhalogenids, durch die das Komplexmolekül ein wenig in Richtung orthogonale Struktur (Modell B) verändert wird. Wie aus den Elektronenspektren erkennbar ist, wird außerdem die Koplanarität der aromatischen Azoverbindung beeinträchtigt, d.h. der dem Metall benachbarte Ring nimmt einen Winkel zur Ebene des Restmoleküls ein.
Für Komplexe von cis-Azoverbindungen sollte es, abgesehen von der cis-Anordnung der Substituenten R, keine prinzipiellen Unterschiede im Aufbau geben.

III.3.c. Die Struktur der Diazenium-Salze

Der strukturelle Aufbau der Salze von Azoverbindungen ist seit Jahren lebhaft umstritten. Von JAFFÉ und GARDNER [61] wurde für die korrespondierende Säure des trans-Azobenzols die symmetrische Formel 15 vorgeschlagen, die der oben angeführten Struktur 3 gleicht. Das Proton soll dabei in der Ebene der drei Bindungen C-N=N-C liegen und über die symmetrische Linearkombination der nichtbindenden Atomorbitale an das Molekül gebunden sein.



15

Zwar ist diese Auffassung gleichzeitig von LEWIS [62], der die konfigurative Erhaltung von cis- und trans-Azobenzol bei der Salzbildung spektroskopisch nachgewiesen hat, sowie von GERSON, HEILBRONNER, VAN VEEN und WEPSTER [63] widerlegt worden, denen es gelang, die Perchlorate des protonierten cis- und trans-Azobenzols herzustellen und aus den Salzen die zugehörigen

Azoverbindungen weitgehend unverändert zurückzugewinnen, aber ob das Salz einer trans-Azoverbindung durch die Struktur 1a oder 2a richtig beschrieben wird, ist bisher nicht entschieden. GERSON und Mitarbeiter [63] hielten darüberhinaus bei cis-Diazoniumsalzen die Struktur 3 neben 1b oder 2b für diskutabel.

Die Tatsache, daß die Methylierung von Azobenzol oder p-Azotoluol zu N-Methyl-Diazeniumsalzen führt, deren UV-Spektren wiederum denen der protonierten Azoverbindungen sehr stark ähneln (vgl. Abschnitt V.2.), legt für beide Salztypen die gleiche Struktur nahe, nämlich 2. Somit weisen die Diazeniumsalze und die Goldhalogenidkomplexe einen einheitlichen Bau auf.

IV.1. Eigenschaften der Azo-Komplexe und Diazenium-Aurate

Die Komplexe Azo.$AuHal_3$ wie die Salze Azo.$HAuHal_4$ stellen gelbe bis nahezu schwarze kristalline Stoffe dar. Bei 20° sind die meisten Verbindungen mit aromatischen Resten an der Azogruppe beständig, sie sind aber mehr oder minder lichtempfindlich. Bedeutend instabiler sind die Komplexe der aliphatischen Azoverbindungen. Das zitronengelbe Azomethan.$AuCl_3$ muß bei Temperaturen unter -40° hergestellt werden und zersetzt sich beim Erwärmen auf 20°.
In ihrer Beständigkeit zwischen beiden Gruppen dürften die Derivate von aliphatisch-aromatischen Azoverbindungen stehen. Dafür spricht, daß sich der gelbe Komplex aus Phenyl-azo-triphenylmethan und $AuCl_3$ im Verlauf eines Tages merklich zersetzt. Der hell grüngelb gefärbte Komplex des einwertigen Goldes, $(p\text{-Azotoluol.Au.Triphenylphosphan})^{\oplus}\ ClO_4^{\ominus}$, ist bei Raumtemperatur stabil.

Die Erscheinungen, die beim Erhitzen der Komplexe auftreten, sind nicht sehr charakteristisch und daher schlecht als Unterscheidungsmerkmale geeignet. Nur in wenigen Fällen beobachtet man ein eigentliches Schmelzen, meist handelt es sich um Zersetzungsbereiche. Die Zersetzung erfolgt in recht weiten Temperaturgrenzen; diese können auch bei Proben der gleichen Substanz, die gut übereinstimmende Analysenwerte zeigen, stark differieren. Aus diesem Grunde muß zur Identifizierung und Reinheitskontrolle stets auf die Bestimmung des Goldgehaltes durch Verglühen der Substanz zurückgegriffen werden (gravimetrische Goldbestimmung).

Salze wie Komplexe sind in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Als brauchbare Solventien, die s t a b i l e Lösungen ergeben, können lediglich Methylenchlorid, Kohlenstoffdisulfid und, mit Einschränkungen, Nitrobenzol verwendet werden (vgl. Abschnitt VI.).

IV.2. Reaktionen der Komplexe Azo.$AuHal_3$

Die Reaktionsfähigkeit der Komplexe Azo.$AuHal_3$ ist gekennzeichnet durch das hohe Oxidationspotential (d.h. durch die leichte Reduzierbarkeit) des Goldhalogenids einerseits sowie durch die geringe Basizität der Azoverbindungen andererseits.

FUNK und KÖHLER [17] haben das Verhalten von Gold(III)chlorid und -bromid gegenüber einer Auswahl von organischen Lösungsmitteln geprüft. Sie konnten zeigen, daß Äther, Alkohole, Ketone und andere sauerstoffhaltige Moleküle (Donoren, symbolisiert mit D) das dimere Goldhalogenid spalten, um bevorzugt Verbindungen der Zusammensetzung $D.AuHal_3$ zu bilden, die sehr wasserempfindlich und thermisch meist nicht stabil sind, so daß die rasche Reduktion des Goldes die Folge ist. Die genannten Lösungsmittel reagieren gegenüber den Azo-Komplexen des Goldes langsamer als gegenüber den freien Halogeniden. Diäthyläther kann bei der Herstellung der Azo-Komplexe sogar als Reaktionsmedium verwendet werden.
Andere Solventien lösen die Komplexe, ohne daß Goldausscheidung zu bemerken ist. Hier liegen stärkere Donoren vor, die das Azomolekül verdrängen, um neue und stabilere Komplexe zu bilden, wie Gleichung IV.A. beschreibt:

$$Azo.AuHal_3 + D \rightleftharpoons Azo + D.AuHal_3 \qquad (IV.A.)$$

Reaktionen dieser Art laufen im allgemeinen recht rasch ab, z.B. in Dimethylsulfoxid, dessen Bestreben, mit Metallsalzen Solvate zu bilden, bereits intensiv untersucht worden ist [64]. Auch aus Acetonitril und verschiedenen Metallsalzen bilden sich 1:1-Addukte [65]. Diese Umkomplexierung (IV.A.) kann bei der Wahl geeigneter Substanzen (u.a. Phosphane, auch Azoverbindungen selbst) mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt werden.
In ganz ähnlicher Weise vermag Kaliumbromid die Komplexe zu spalten (Gleichung IV.B.). Nach der Zubereitung der Probe (Verreiben und Pressen) erscheinen die Banden der freien und der komplex gebundenen Azoverbindung nebeneinander im IR-Spektrum.

$$Azo.AuHal_3 + KBr \longrightarrow Azo + K^{\oplus} + [AuHal_3Br]^{\ominus} \qquad (IV.B.)$$

Halogenwasserstoff reagiert mit den Komplexen zu Diazenium-Tetrahalogenoauraten (vgl. Abschnitt II.3.):

$$Azo.AuHal_3 + HHal \longrightarrow [Azo.H]^{\oplus}\,[AuHal_4]^{\ominus} \qquad (IV.C.)$$

Versuche, mit Halogenalkanen R-Hal die zu Gleichung IV.C. analoge Umsetzung durchzuführen, zumal bekannt ist, daß sich aus Nitril-Metallhalogenid-Molekülverbindungen auf diese Weise

Nitriliumsalze bilden [65], hatten kein positives Ergebnis. Es gelang hingegen der Nachweis, daß die bisher unbekannten N-Methyl-N,N'-diaryl-diazenium-Salze nach einer der üblichen Alkylierungsreaktionen [66 f] darstellbar sind:

$$Azo + AgClO_4 + CH_3I \longrightarrow [Azo.CH_3]^{\oplus}\ [ClO_4]^{\ominus} + AgI \quad (IV.D.)$$

(Azo = Azobenzol, p-Azotoluol)

Erhitzt man Goldhalogenid-Komplexe über den Temperatur-Bereich, in dem sie beständig sind, hinaus, so vermag das Goldhalogenid die gebundene Verbindung chlorierend oder bromierend anzugreifen. Dieses Verhalten äußert sich gegenüber Olefinen [5] und Acetylenen [8], aber auch Azoverbindungen können als Halogenacceptoren dienen. Auf diese Reaktionsweise soll im Abschnitt IV.3. näher eingegangen werden.

IV.3. Thermische Zersetzung des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$

Um die Frage zu untersuchen, welche Reaktionen zwischen dem Azomolekül und dem Goldhalogenid ablaufen, wenn eine thermische Reaktion erzwungen wird, wählte man den Komplex Azobenzol.$AuCl_3$ (abgekürzt: AB.$AuCl_3$) als Modellsubstanz aus und zersetzte ihn bei 180° bis 210° in 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol als Lösungsmittel, dessen Menge aber in keinem Versuch zur völligen Auflösung des metallorganischen Addukts ausreichte. Mit Hilfe der Gaschromatographie ließen sich die organischen Reaktionsprodukte (chlorierte Azobenzole) analysieren.
Die thermische Zersetzung führte in allen Fällen zur völligen Reduktion des Gold(III)chlorids und gleichzeitig zur Chlorierung des Azobenzols.

Die Entstehung der chlorhaltigen Azoverbindungen kann auf drei verschiedenen Wegen vor sich gehen.

a. Chlorierung durch freies Halogen

Bekanntlich zerfällt Gold(III)chlorid bereits bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur aber rasch in Gold(I)chlorid und Chlor. Auch aus dem Komplex AB.$AuCl_3$ könnte beim Erhitzen Chlor freigesetzt werden, das sofort nach seiner Entstehung imstande sein sollte, die Azobenzol-Moleküle anzugreifen, die sich frei oder an Gold(III)chlorid gebunden in der Nähe befinden, etwa nach folgendem Schema:

$$\text{Azobenzol.AuCl}_3 \rightleftharpoons \text{Azobenzol} + \text{AuCl}_3 \qquad \text{(IV.E.)}$$

$$\text{AuCl}_3 \rightleftharpoons \text{AuCl} + \text{Cl}_2 \qquad \text{(IV.F.)}$$

$$\text{Azobenzol} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Chlor-azobenzol} + \text{HCl} \qquad \text{(IV.G.)}$$

Über die Einwirkung von Halogenen auf Azoverbindungen ist bisher noch nicht viel bekannt. Die Literatur berichtet von einigen frühen Versuchen, definierte Brom-azobenzole herzustellen. BURNS, McCOMBIE und SCARBOROUGH [67] ließen Chlor bei Wasserbad-Temperatur auf geschmolzenes 4-Chlor-azobenzol in Anwesenheit von Eisen(III)chlorid einwirken und erhielten 4,4'-Dichlor-azobenzol als Hauptprodukt.
Erst 1950 wurde die Halogenierung des Azobenzols in mechanistischer Hinsicht näher untersucht. ROBERTSON, HITCHINGS und WILL [68] fanden, daß Azobenzol in wäßriger Essigsäure bei 25° fünfmal so schnell wie Benzol reagiert. Sie vermuteten, daß die Halogenierung nur bei Anwesenheit von Halogenwasserstoff in Gang kommt, der in einem vorgelagerten Gleichgewicht von der Azoverbindung eddiert wird. Als Produkt der Monobromierung in Essigsäure wurde 4-Brom-azobenzol genannt.

Um für unsere Arbeit geeignetere Aussagen über die Wirkung des freien Chlors auf Azobenzol machen zu können, wurde das Halogen bei Raumtemperatur in die Lösung der Azoverbindung in Eisessig oder Tetrachlormethan eingeleitet. Nachdem 15 - 20 % des Azobenzols umgesetzt waren, hatte sich in unpolaren Lösungsmittel fast ausschließlich 2-Chlor-azobenzol gebildet, im Eisessig überwog 4-Chlor-azobenzol. Chlor, das in eine siedende Lösung von Azobenzol in Tetrachlormethan eingeleitet wurde, reagierte nicht.
Diese Ergebnisse sind zu verstehen, wenn man annimmt, daß aromatische Azoverbindungen in reiner oder gelöster Form bei niedriger Temperatur mit Halogenen Additionsverbindungen bilden, aus denen heraus in der Folge eine stereospezifische Halogenierung der ortho-Stellung des aromatischen Rings erfolgen kann. Der entstehende Halogenwasserstoff wird durch das strömende Halogen ständig aus der unpolaren Lösung, in der er schlecht löslich ist, entfernt. Sammeln sich jedoch merkliche Mengen an (besonders in Eisessig), so nimmt die Halogenierung einen anderen Verlauf. Als Beispiele für solche Additionskomplexe können

neben Pyridinium-Tribromid, Pyridin-Dibromid oder Dioxan-Dibromid, die als milde Bromierungsmittel Verwendung finden [66 d)], vor allem kristalline Substanzen angeführt werden, die WERIGO [69)] bereits 1873 aus Azobenzol und Brom herstellte. Sie waren bei Raumtemperatur instabil und verloren ihr Halogen rasch, bei höherer Temperatur entstanden bromierte Azobenzole. Die Pyridin-Brom-Addukte verhalten sich ähnlich: Oberhalb von 170° tritt Brom substituierend in den Pyridin-Kern ein [66 e)].
Das Gleichgewicht zwischen Azobenzol, Chlor und Additionsverbindung liegt sicherlich schon bei tiefer Temperatur sehr weit, beim Siedepunkt von Tetrachlormethan ganz auf seiten der eingesetzten Stoffe. Damit erscheint es ausgeschlossen, daß die organischen Moleküle bei über 180° angegriffen werden, falls bei der thermischen Zersetzung des Komplexes $AB.AuCl_3$ freies Chlor entsteht.

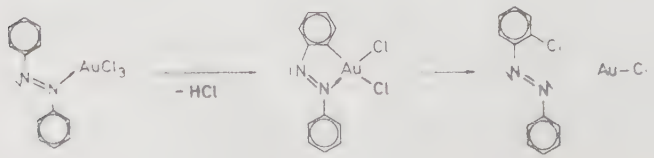
b. Innermolekulare Chlorierung

Die zweite Reaktion, bei der sich Chlor-azobenzole bilden könnten, verläuft im Komplex $AB.AuCl_3$ und sollte nach Gleichung IV.H. ausschließlich das ortho-Chlor-Derivat liefern:

(IV.H.)

c. Zerfall von 2-(Phenylazo)-phenyl-Gold(III)chlorid

Noch eine Alternative ist denkbar. Berücksichtigt man die zahlreichen Beispiele der 2-(Phenylazo)-phenyl-Metall-Komplexe, die eine C-Metall-σ-Bindung enthalten, so kann man auch beim dreiwertigen Gold, das mit Platin(II) isoelektronisch ist, eine elektrophile Substitutionsreaktion am Phenylring des Azobenzols nicht von der Hand weisen (Gleichung IV.I.).



(IV.I.)

Der Eintritt einer solchen Reaktion wurde bei Azo.$AuCl_3$-Komplexen unter milden Bedingungen noch nicht beobachtet, aber es besteht die Möglichkeit, daß diese Reaktion bei höherer Temperatur abläuft. Da aber Goldorganyle vom Typ Aryl-$AuCl_2$ thermisch labil sind und zu Aryl-chlorid und Gold(I)chlorid zerfallen [70], ist als stabiles Produkt zuletzt nur das ortho-Chlor-Derivat des Azobenzols zu erwarten.

Alle drei Reaktionen, in denen sich chlorierte Azobenzol-Moleküle bilden, beinhalten die Reduktion des dreiwertigen Goldes zur einwertigen Stufe. Bei den Zersetzungsversuchen gelingt es allerdings in keinem Falle, die Primärreaktion, aus der u. a. Gold(I)chlorid hervorgeht, getrennt von den Folgereaktionen zu beobachten, d.h. wegen der notwendigen hohen Reaktionstemperatur reagiert auch das Halogenid des einwertigen Goldes rasch weiter. Da bei Umsetzungen des Gold(III)chlorids mit Olefinen [5,7] oder Acetylenen [8] die stufenweise Reduktion

$$Au(III) \longrightarrow Au(I) \longrightarrow Au(0)$$

bewiesen werden konnte, nehmen wir auch in unseren Reaktionen einen stufenweisen Verlauf an.

Zersetzt man AB.$AuCl_3$ in Tetrachlorbenzol bei 205° vollständig, so entstehen neben 62 Molprozent 2-Chlor-azobenzol noch 35 Molprozent Dichlor-azobenzol, die ausnahmslos eines der beiden Chloratome in ortho-Position tragen. Jedes Molekül des eingesetzten Azobenzols ist demnach bei der Zersetzung mindestens einmal in ortho-Stellung zur Azogruppe chloriert worden. Die Dichlor-azobenzole setzen sich aus einem Teil 2.4-, drei Teilen 2.4'- und drei Teilen 2.2'-Dichlor-azobenzol zusammen. Von 300 Chloratomen des komplex gebundenen Gold(III)chlorids findet man somit 62 + 5 + 15 + 30 = 112 in den ortho- und nur 5 + 15 = 20 in den para-Positionen der Produkte wieder. Die eindeutige Bevorzugung der ortho-Position führt zu dem Schluß, daß die Komplexzersetzung in ihrem Primärschritt streng intermolekular abläuft und eine spezifische ortho-Chlorierung nach den Gleichungen IV.H. oder IV.I. darstellt. Eine starke Stütze dafür bietet die Tatsache, daß kein 4-Chlor-azobenzol nachgewiesen werden kann. Erst in einer zweiten, uneinheitlich verlaufenden Umsetzung reagieren nun die Zwischenprodukte nach Gleichung IV.K. miteinander, wobei die para-Chlorierung im Verhältnis 4 : 3 überwiegt.

$2\ AB.AuCl_3 \longrightarrow 2$ 2-Chlor-azobenzol + 2 AuCl + 2 HCl (IV.J.)

2-Chlor-azobenzol + 2 AuCl $\longrightarrow$
Dichlor-azobenzol + 2 Au + HCl (IV.K.)

$2\ AB.AuCl_3 \longrightarrow$
2-Chlor-azobenzol + Dichlor-azobenzol + 2 Au + 3 HCl (IV.L.)

Die Abweichung von den nach Gleichung IV.L. zu erwartenden Ausbeuten, nämlich 50% 2-Chlor-azobenzol und 50% Dichlor-azobenzol rührt davon her, daß höherchlorierte Azobenzole, die z.B. nach der Gleichung IV.M. entstanden sind, mit den Mitteln der Gaschromatographie nicht mehr erfaßt wurden.

Dichlor-azobenzol + 2 AuCl $\longrightarrow$
Trichlor-azobenzol + 2 Au + HCl (IV.M.)

Zur Bestätigung der mangelnden Spezifität der in Gleichung IV.K. formulierten Reaktion wurden 2-Chlor-azobenzol und Gold(I)chlorid stöchiometrisch in Tetrachlorbenzol umgesetzt. 2.4-, 2.4'- und 2.2'-Dichlor-azobenzol entstanden im Verhältnis 42 : 3 : 15, worin der hohe Anteil der para-Chlorierung deutlich erkennbar ist.

Auch die Ergebnisse einer "Modellreaktion", in die Gold(I)chlorid und unsubstituiertes Azobenzol eingesetzt wurden, um die Anteile der halogenierten Produkte exakter analysieren zu können, bestätigen wieder die Bevorzugung der para-Substitution bei Gold(I)chlorid als Chlorierungsmittel. Ein eingesetzter Überschuß von Azobenzol diente dazu, die Bildung mehrfach chlorierter Verbindungen hintanzuhalten. Mit dem analytischen Ergebnis von 23% 2- und 14% 4-Chlor-azobenzol erweist sich die Bevorzugung des Angriffs in para-Stellung allerdings als nicht so stark betont wie im vorigen Beispiel. Die Abweichung der Ergebnisse kann darauf zurückgeführt werden, daß beim Einsatz von Gold(I)chlorid auch die Disproportionierung (s. Gleichung S. 2), die Reaktion des entstandenen Gold(III)chlorids mit Azobenzol zu $AB.AuCl_3$ sowie die nachfolgende Zersetzung unter ausschließlicher Bildung von 2-Chlor-azobenzol größere Bedeutung gewinnt.

Eine experimentelle Sicherung für das Fehlen der para-Chlorierung im ersten Schritt der Reaktion gelang, als $AB.AuCl_3$ in

Gegenwart von 2-Chlor-azobenzol zersetzt wurde. Bietet man nämlich dem entstehenden Gold(I)chlorid von vornherein überschüssiges 2-Chlor-azobenzol als Chloracceptor an, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß im Primärschritt eventuell gebildetes 4-Chlor-azobenzol nicht weiter chloriert wird, vergrößert. Unter den Reaktionsprodukten war aber keine Spur von 4-Chlor-azobenzol nachzuweisen.

Im Bestreben, die beiden Reaktionsstufen voneinander zu trennen, wurde AB.$AuCl_3$ in einer Sublimationsapparatur bei 0.05 Torr bis maximal 165° erhitzt. Das Ziel des Versuches war, durch Anwendung einer niedrigeren Zersetzungstemperatur die Primärreaktion nach Gleichung IV.J. einzuleiten und durch sofortiges Absublimieren des gebildeten 2-Chlor-azobenzol die Reaktion IV.K. zu unterdrücken. Tatsächlich bestand der Rückstand in der Apparatur überwiegend aus Gold(I)chlorid. Die Hauptmenge der am Kühlfinger kondensierten Reaktionsprodukte setzte sich nach der gaschromatographischen Analyse aus Azobenzol, 2-Chlor-azobenzol und 2.2'-Dichlor-azobenzol im Verhältnis von etwa 3 : 2 : 4 zusammen. Es war also fast ein Drittel des ursprünglich komplex gebundenen Azobenzols absublimiert. Ob als Ursache hierfür eine thermische Komplex-Dissoziation gemäß Gleichung IV.E. oder eine Umkomplexierung von AB.$AuCl_3$ durch gebildetes 2-Chlor-azobenzol zum Komplex 2-Chlor-azobenzol.$AuCl_3$ unter gleichzeitiger Freisetzung des verdrängten Azobenzols (s. Gleichung IV.A. mit D = 2-Chlor-azobenzol) in Frage kommt, ist für das Ergebnis des Versuches nicht relevant. Es läßt sich am besten so interpretieren, daß die Zersetzung des AB.$AuCl_3$ nur zu 2-Chlor-azobenzol und die Zersetzung des 2-Chlor-azobenzol.$AuCl_3$ nur zu 2.2'-Dichlor-azobenzol führt; 4-Chlor-azobenzol war auch nicht in Spuren entstanden.

Ganz anders verläuft die Zersetzung von AB.$AuCl_3$, wenn Azobenzol statt Tetrachlorbenzol als Lösungsmittel gewählt wird. In diesem Fall zeigt sich die Bevorzugung der para-Chlorierung auch in der ersten Stufe, da mehr para-Produkt als bei der Zersetzung des gleichen Komplexes in Tetrachlorbenzol entsteht. Dieses Ergebnis läßt sich nur so deuten, daß Azobenzol dem anorganischen Teil des Komplexes in der gleichen Weise wie sonstige organische Lösungsmittel als Chloracceptor zu dienen vermag.

Zersetzt man AB.$AuCl_3$ in siedendem Nitrobenzol (Sdp.$_{760}$ = 211°) oder 1.2-Dichlor-benzol (Sdp. = 179°), so ist nach der völligen Reduktion des Goldes ein annähernd äquimolares Gemisch von Azobenzol und 2-Chlor-azobenzol nachweisbar, d.h. ein Teil des Chlors ist vom komplex gebundenen Gold(III)chlorid auf das Lösungsmittel übertragen worden.

V. Die spektralen Eigenschaften der Komplexe

V.1. ^{1}H-Kernresonanz-Spektren

Aus den NMR-Spektren sind die besten Informationen über den Aufbau der Komplexe gewinnbar.

V.1.a. Komplexe von aliphatischen Azoverbindungen

Am Beispiel Azomethan.$AuCl_3$ kann man deutlich erkennen, daß die Elektronendichte im organischen Molekülteil durch die Komplexbildung verringert wird. Das Methylsingulett des Azomethans (τ 6.35) wird zu zwei Signalen gleicher Intensität aufgespalten, die um 0.75 und 0.95 ppm nach tieferem Feld verschoben sind (Abb. 7).

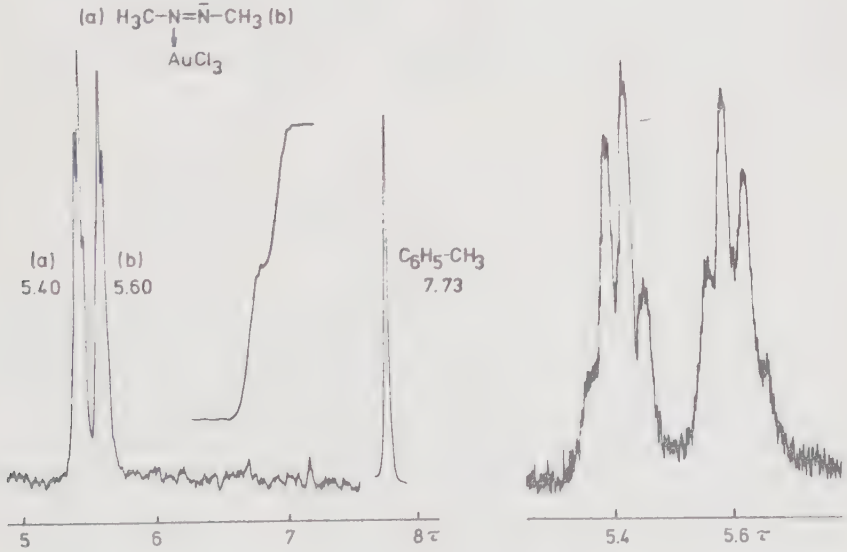


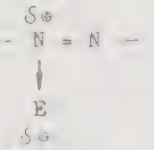
Abb. 7: 60-MHz-NMR-Spektrum von Azomethan.$AuCl_3$ (gemessen in Nitrobenzol bei 20° mit Toluol als internem Standard) und fünffach gedehntes Teilspektrum

Die beiden Methylsignale erscheinen im Gegensatz zum Singulett des unkomplexierten Azomethans als Quartetts mit einer

Kopplungskonstanten J = 1.8 Hz, d.h. die Kopplung der beiden Methylgruppen ist über die Azogruppe hinweg wirksam. Auch andere Kopplungskonstanten ähnlichen Ursprungs liegen in derselben Größenordnung, z.B. beträgt die Kopplung

im Homoallylsystem	ca. 1.5 Hz [71a],
in Azomethinen	0.8 - 1.4 Hz [72]
und in Azoxyverbindungen	0.8 - 1.1 Hz [73].

Auch in anderen Fällen, in denen Azomethan komplex gebunden ist, findet man ähnliche Verhältnisse vor (Tab. 1).
Man sieht an den in der Tabelle angeführten Beispielen, daß die Komplexbildung zu einem Molekül führt, dessen Substituenten (Methyl oder Äthyl) sich in magnetisch unterschiedlichen Umgebungen befinden. Symmetrische Strukturen wie 1 oder 3 stehen damit nicht im Einklang. Ohne der Frage nach trans- oder cis-Konfiguration der Azoverbindung im Komplex nachzugehen, entspricht eine Formulierung wie 2 dem Aufbau der Komplexe daher am besten.

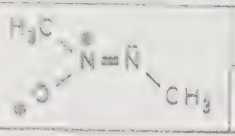


E = $AuHal_3$, $PdHal_2$, BH_3

Aus diesem Bild ergibt sich zwanglos die unterschiedliche Lage der CH_3-Signale je nach der Entfernung der betreffenden Methylgruppe vom positiv geladenen Stickstoffatom. Die negative Partialladung am Elektrophil E sollte ohne Schwierigkeiten vom zentralen Metall- bzw. Bor-Atom und von den am Zentralatom gebundenen Halogen- bzw. Wasserstoff-Atomen übernommen werden können.
Das Azoxymethan, das formal den Metallhalogenid-Komplexen verwandt ist (E = Sauerstoff), besitzt ein deutlich anderes NMR-Spektrum (s. Tab. 1). Neben dem Umstand, daß in diesem

---

Tabelle 1: NMR-Spektren von Azomethan, Azoäthan und verschiedenen Derivaten dieser beiden Verbindungen
(S = Singulett, T = Triplett, Q = Quartett, TMS = Tetramethylsilan)

Substanz	Signallage (τ -Werte)		J (Hz)	Lös.-Mittel	Temp.	Literatur
Azomethan	6.35 (S)		-	$C_6H_5NO_2$	35°	diese Arbeit
Azomethan	6.32 (S)		-			74
Azomethan	6.4 (S)		-	TMS	35°	75
Azomethan	6.27 (S)		-	TMS		76
Azoäthan	ca. 6.3 (Q)	ca. 8.8 (T)		TMS	20°	75
Azomethan.$AuCl_3$	5.40 (Q)	5.60 (Q)	1.8	$C_6H_5NO_2$	20°	diese Arbeit
Azomethan.$InCl_3$	5.40 (Q)	5.77 (Q)	1.7	$CDCl_3$	35°	41
Azomethan.$InBr_3$	5.44 (Q)	5.72 (Q)	1.6	$CDCl_3$	35°	41
Azomethan.BH_3	ca. 6.1 (S, breit)	ca. 6.3 (S, breit)	-	TMS	-65°	75
Azoäthan.BH_3	5.7 (Q) 8.05 (Q)	8.47 (T) 8.62 (T)		TMS	20°	75
	5.95	6.93		CCl_4		74
	5.84 (Q)	6.84 (Q)	1.1			73

Fall eines der Methyl-Signale nur schwach nach tieferem Feld gewandert ist, erscheint die beträchtliche Verlagerung des zweiten CH_3-Signals nach höherem Feld bemerkenswert. Die Formulierung der mesomeren Struktur 16 (entsprechend einem N-Analogon des Nitromethans) ist naheliegend und kann vorteilhaft zum Verständnis der kernmagnetischen Resonanzen herangezogen werden:

16

Die negative Ladung wird nun auf zwei Atome verteilt. (In der Literatur hat man bisher allein den Anisotropie-Effekt der N-O-Bindung für die außergewöhnliche Lage der Signale verantwortlich gemacht [74]). Die metallhaltigen Azomethan-Komplexe einerseits und Azoxymethan andererseits unterscheiden sich, wie die NMR-Spektroskopie zeigt, in der Wirkung des Acceptors an der Azogruppe so stark, daß auf einen Vergleich beider Verbindungsklassen verzichtet werden muß. (Dies gilt in gleicher Weise auch für aromatische Azoxyverbindungen, vgl. S. 35).

V.1.b. Komplexe von aromatischen Azoverbindungen

Die NMR-Spektren der Komplexe, in denen das Goldhalogenid geeignet substituierte aromatische Azoverbindungen bindet, bestätigen sowohl die stark elektronen-ziehende Wirkung des Metalls als auch die Unsymmetrie des Komplexaufbaus.
Zwar liefern aromatische Azoverbindungen im allgemeinen komplizierte NMR-Spektren, einer genauen Analyse leicht zugänglich sind aber die Spektren para-disubstituierter Benzol-Derivate. In dieser Arbeit fand daher 4.4'-Dimethyl-azobenzol (p-Azotoluol), das phenyloge Azomethan, bevorzugt Verwendung.
Die NMR-Spektren legen dar, daß das Goldhalogenid in den Komplexen p-Azotoluol.$AuCl_3$ und p-Azotoluol.$AuBr_3$ die Elektronendichte am gesamten Liganden verringert, wobei der eine Phenylring mit seinen Substituenten stärker als der andere betroffen ist. Die Signale können leicht zugeordnet werden, wenn man annimmt, daß der stärker positivierte Ring mit dem Stickstoffatom verbunden ist, an dem auch das Gold angreift (s. Abb. 8).
Die Signale der ortho-Protonen erscheinen im Spektrum des

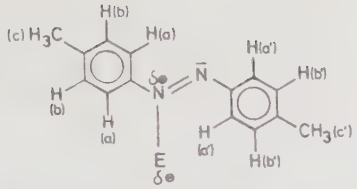


Abb. 8:
Struktur des Komplexes p-Azotoluol.$AuHal_3$ (E = $AuHal_3$)

Komplexes p-Azotoluol.$AuCl_3$ um 0.44 (a) und 0.35 (a'), der meta-Protonen um 0.27 (b) und 0.15 (b') und die der Methyl-Protonen um 0.11 ppm tiefer als die entsprechenden Signale des freien Azomoleküls. Die beiden Methylgruppen werden zwar ungetrennt als Singulett registriert, der Zuwachs der Halbwertsbreite um 1 Hz auf 3 Hz deutet aber auf eine geringe Unterschiedlichkeit der magnetischen Feldstärken hin (vgl. Abb. 15, S. 70).
Die Gold(III)halogenide, die als ungeladene Elektrophile angreifen, sollten in ihrer Wirkung vom Proton oder "Methyl-Kation" übertroffen werden. Zwar erscheinen alle Signale des protonierten p-Azotoluols in der Tat stärker nach tieferem Feld verschoben als die gemittelten Resonanzen des Gold(III)halogenid-Komplexes, dennoch gleicht das Spektrum in seiner Einfachheit dem der freien Azoverbindung, auch wenn die Messung bei -80° durchgeführt wird. Daß sich im Spektrum des Salzes die Signale der beiden aromatischen Ringe nicht unterscheiden, könnte auf einer symmetrischen Anlagerung des Protons an die Azogruppe beruhen, die bereits früher einmal postuliert worden ist (s. Abschnitt III.3.c.). Es liegt hingegen näher anzunehmen, daß sich in der Lösung während der Messung ein Protonierungs-Deprotonierungsgleichgewicht einstellt, z.B. fanden ROSENBERGER, PETTIG, MADEJA, ENGELHARDT und RADEGLIA [77] bei der Protonierung von Phenanthrolin in allen Fällen raschen Austausch der N-gebundenen Protonen, der auch bei -80° nicht "eingefroren" werden konnte. Auch in den Spektren der Salze von Dimethylamino-azobenzolen konnten keine Signale von stickstoffgebundenen Protonen beobachtet werden [78]. Nach GERSON, HEILBRONNER, VAN VEEN und WEPSTER [63] handelt es sich bei der Protonierung von Stickstoffbasen um eine rasche Reaktion mit der Halbwertszeit von einigen Mikrosekunden. Ein Austausch dieser Art sollte stark verzögert sein oder gänzlich ausbleiben, wenn das mobile Proton durch das "Methylkation" ersetzt wird. Wie

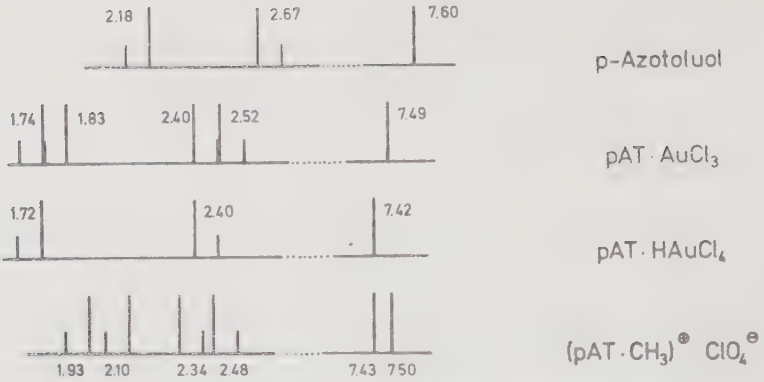


Abb. 9: Schematische Darstellung der NMR-Spektren von p-Azotoluol (pAT) und drei seiner Verbindungen (angegeben sind die Lagen der Signal-Zentren in τ)

erwartet sind im Spektrum der erstmals dargestellten N-Methyl-diazenium-Verbindung des p-Azotoluols die durch die Unsymmetrie des Moleküls bedingten unterschiedlichen Verschiebungen aller Proton-Gruppen ablesbar (Abb. 9). Nicht nur die Phenylprotonen lassen sich zwei Systemen zuordnen, auch die beiden para-ständigen Methylgruppen unterscheiden sich, wie aus der Trennung ihrer Signale um ca. 4 Hz folgt (vgl. Abschnitt VII.7.b.).
Die schwächste Wirkung als Acceptor hat das einwertige Gold in Gestalt der (Triphenylphosphan.Au)$^{\oplus}$- Einheit. Das A_2B_2-System des p-Azotoluols bleibt erhalten, die Signale der ortho-Protonen werden um 0.27, der meta-Protonen um 0.10 und der Methylgruppen um 0.06 ppm nach tieferem Feld gerückt (vgl. Abschnitt VII.6.).

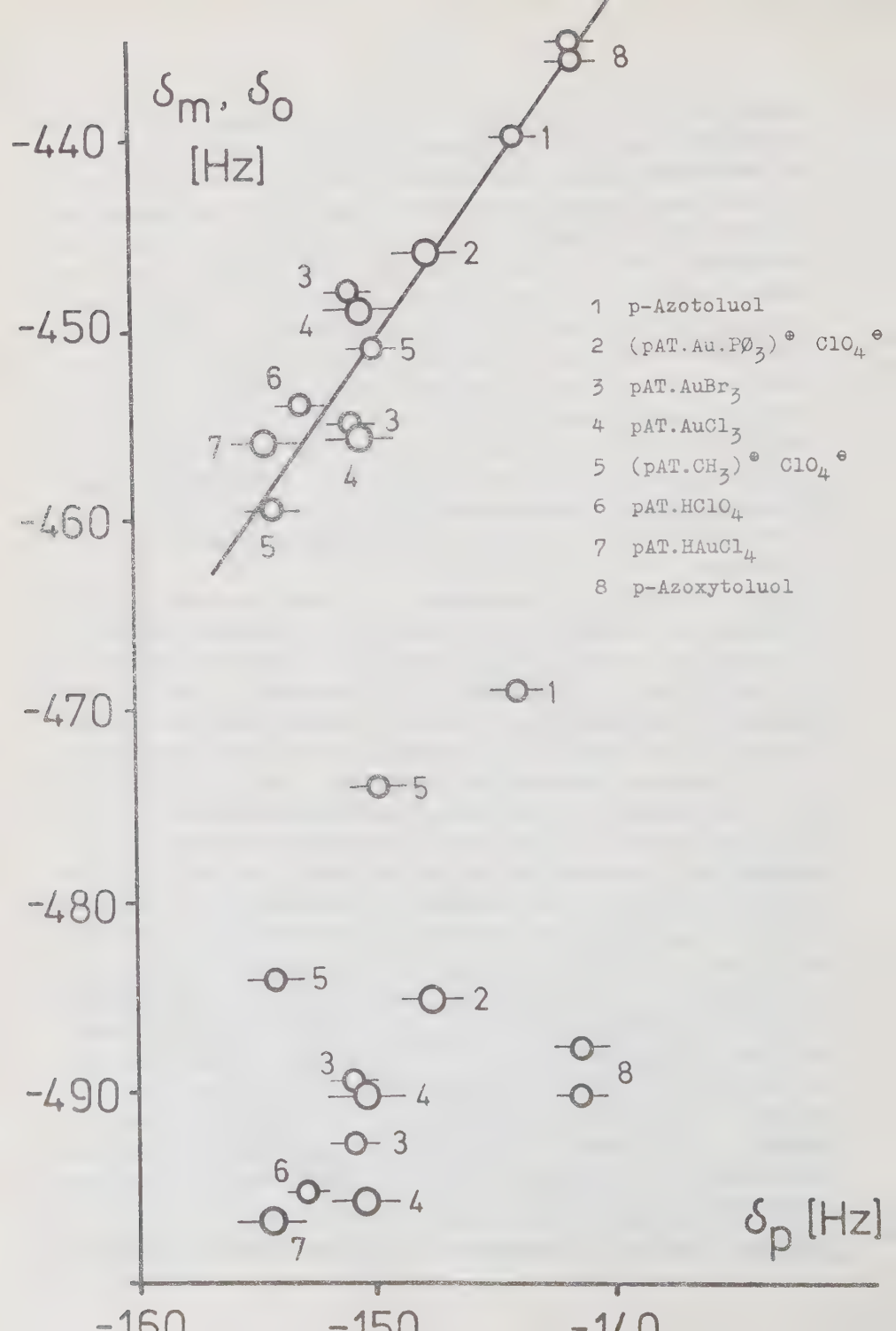
Para-disubstituierte Benzolverbindungen hat man schon häufig eingesetzt, um die Wirkungen verschiedener Substituenten auf die ortho- und meta-Stellung zu ermitteln, wenn der zweite Substituent konstant gehalten wird [71b]. Unter Konstanthaltung der para-ständigen Methylgruppe wurde in dieser Arbeit die Azogruppe durch Komplexbildung oder andere Reaktionen verändert, wobei die Auswirkung dieser Veränderungen sowohl an der ortho- und meta-Position als auch - indirekt, über die Methylprotonen - an der para-Position festgestellt werden konnte. Die Methylgruppe, die räumlich weit genug vom Ort der Veränderung entfernt und mesomer

unbeteiligt ist, sollte ein zuverlässiger Indikator für die Gesamt-Elektronendichte der Phenylringe sein, wie schon früher auf Grund der linearen Beziehungen zwischen der Verschiebung δ_{p-H} des para-Protons und anderen Größen (z.B. Dipolmoment oder σ-Konstante von HAMMETT) für die para-Stellung des Benzolrings geschlossen wurde. Da die Theorie für die ortho- und para-Positionen etwa die gleichen π-Elektronendichten vorhersagt, sollten sich Veränderungen im π-Elektronensystem auf ähnliche Weise in beiden Positionen bemerkbar machen. Allerdings muß man annehmen, daß für die ortho-ständigen Protonen durch Substituenten mit magnetischer Anisotropie andere Einflüsse starke Geltung erlangen können. Vermutlich sind auch die unterschiedlichen Verschiebungen der meta-Protonen zur Hauptsache von den Änderungen der π-Elektronen-Verteilung bestimmt. Da diese aber in meta-Stellung klein sind, können andere schwache Effekte die Ergebnisse erheblich beeinflussen [71c].

Werden, wie in Abb. 10 geschehen, die Verschiebungen δ_m und δ_o der meta- und ortho-Protonen gegen δ_p, die Verschiebung der Protonen der para-ständigen Methylgruppen, aufgetragen, die man den p-Azotoluol-Verbindungen 1 bis 5 entnimmt, so resultiert im ersten Fall eine Anordnung, die sich deutlich um eine Gerade gruppiert, was jedoch für die ortho-Protonen nicht zutrifft. In der linearen Beziehung ist p-Azotoluol von seinen Komplexen mit Gold(I) und Gold(III) sowie vom N-Methyl-Derivat und zuletzt von seinem Salz deutlich abgestuft, entsprechend einem zunehmenden Elektronen-Entzug aus den para- und meta-Stellungen der Phenylringe. Die berechnete Ausgleichsgerade besitzt die Steigung $\delta_m / \delta_p = 1{,}78$. (Für das Verhältnis $\delta_{m-H} / \delta_{p-H}$ ist in der Literatur ein Wert von 0,4 [71c] angegeben worden).

Auffällig ist, daß sich auch p-Azoxytoluol in die gefundene Linearität einordnet, obwohl die Verschiebungen δ_m und δ_p kleiner als die entsprechenden der freien Azoverbindung sind. Man muß daraus schließen, daß dieses Azo-Derivat in den Ringpositionen elektronenreicher ist als p-Azotoluol selber. Ein Vergleich mit den anderen Verbindungen, in denen die NMR-Signale einen Abfluß von Elektronen aus den Ringen anzeigen, ist daher prinzipiell unmöglich.

Auch im meta- und ortho-Azotoluol liefert die Methylgruppe in


δm, δo
[Hz]
-440
-450
-460
-470
-480
-490
δp [Hz]
1 p-Azotoluol
2 (pAT.Au.PØ3)⊕ ClO4⊖
3 pAT.AuBr3
4 pAT.AuCl3
5 (pAT.CH3)⊕ ClO4⊖
6 pAT.HClO4
7 pAT.HAuCl4
8 p-Azoxytoluol

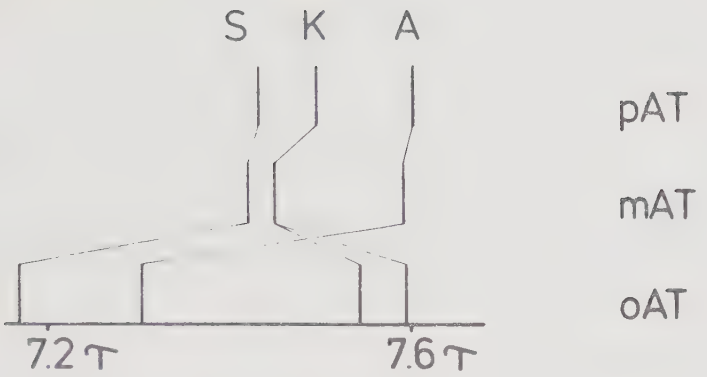


Abb. 11: Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen in den freien Azoverbindungen (A), den Komplexen Azo.$AuCl_3$ (K) und den Salzen Azo.$HAuCl_4$ (S) von p-, m- und o-Azotoluol (pAT, mAT und oAT)

Gestalt ihres NMR-Signals Aufschlüsse über die Wirkungen des Gold(III)halogenids und anderer Acceptoren auf das Elektronensystem der aromatischen Azoverbindung. Während die Phenylprotonen komplizierte Multipletts ergeben, deren Schwerpunkte im Mittel um 0.4 bis 0.5 ppm tiefer zu finden sind, und die wegen ihrer Kompliziertheit nicht analysiert wurden, erscheinen die Methylsignale der m-Azotoluol-Derivate wieder in der bekannten Reihenfolge; dagegen weist die Abstufung bei den CH_3-Signalen der o-Azotoluol-Verbindungen auf andere Zusammenhänge hin (s. Abb. 11). Für die überraschend hohe Lage des Methyldubletts (!) des Komplexes o-Azotoluol.$AuCl_3$ dürfte die magnetische Anisotropie des Gold(III)halogenids verantwortlich sein.

Abb. 10: Die Verschiebungen δ_m der meta- und δ_o der ortho-Protonen, aufgetragen gegen die Verschiebung δ_p der Methylgruppe von verschiedenen Derivaten des p-Azotoluols (δ - Werte in Hz, bezogen auf TMS = 0 Hz)

Wie p-Azotoluol ist auch p-Azoanisol im Hinblick auf eine vollständige Analyse des NMR-Spektrums gut brauchbar. Im Komplex p-Azoanisol.$AuCl_3$ vermag das Goldhalogenid ebenfalls beide Phenylringe unterschiedlich zu beeinflussen. Das Spektrum (s. Abb. 16, S. 73) zeigt, daß hier die Signale der Methoxygruppen getrennt ($\Delta\delta$ ca. 3 Hz) zu beobachten sind. Verglichen mit der freien Azoverbindung werden die Signale der ortho-Protonen um 0.50 (a) und 0.42 (a'), der meta-Protonen um 0.25 (b) und 0.12 (b') und der Methoxy-Protonen um 0.15 (c) und 0.11 ppm (c') nach tieferem Feld gerückt (die Zuordnung der Signale traf man nach dem Muster der Abb. 8, S. 33).

V.2. Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der goldhaltigen Komplexe setzen sich aus den Absorptionen sowohl der organischen als auch der anorganischen Komplexpartner zusammen. Um Veränderungen in den Elektronenübergängen verstehen zu können, sei das spektrale Verhalten beider Gruppen getrennt beschrieben.

V.2.a. Elektronenübergänge in Azoverbindungen

Die Anregung von Elektronen ist mit Hilfe des Energieniveau-Schemas der Azogruppe (s. Abb. 2, S. 11) zu deuten. Der geringste Energieaufwand ist demnach mit der Promovierung eines Elektrons vom antibindenden n- in das π^*-Orbital verbunden. Beim trans-Azomethan liegt diese Anregung bei 28 000 cm^{-1}. Für die geringe Intensität (ε_{max} = 13) ist die Orthogonalität von

Lös.-Mittel	1. Bande : $n_a \rightarrow \pi^*$	2. Bande : $\pi \rightarrow \pi^*$	3. Bande
Athanol [63]	22 750 (500)	31 650 (22 300)	43 700 (14 200)
CH_2Cl_2	22 700 (550)	31 400 (23 000)	43 500 (15 300)
1.4-Dioxan	22 500 (500)	31 500 (19 200)	43 600 (12 700)
C_6H_{12} [63]	22 500 (450)	31 650 (22 900)	43 700 (14 900)

Tabelle 2: Absorption $\tilde{\nu}_{max}$ (cm^{-1}) und molare Extinktion ε_{max} (L / Mol.cm) von trans-Azobenzol in verschiedenen Lösungsmitteln

n- und π-System der Azogruppe verantwortlich. Der $n_a \rightarrow \pi^*$-Übergang bei trans-Azoverbindungen ist symmetrieverboten ($^1B_g \leftarrow {}^1A_g$), dagegen ist die $n_b \rightarrow \pi^*$-Anregung erlaubt. Genau das Umgekehrte gilt für cis-Azoverbindungen [48a]. Beim Azomethan werden Absorptionen mit Intensitätswerten über 100 L/Mol.cm erst im Vakuum-UV-Gebiet gemessen [53].

Aromatische Azoverbindungen weisen oberhalb 50 000 cm^{-1} drei Banden auf (s. Tab. 2). Die intensitätsschwache langwellige Absorption wird wie bei Azomethan dem $n_a \rightarrow \pi^*$-Übergang zugeschrieben, der aber hier durch zusätzliche Wechselwirkungen der π-Elektronen energetisch beträchtlich niedriger liegt und durch Intensitätszuwachs ausgezeichnet ist. Noch wesentlich intensiver sind sowohl die mittlere Bande, die dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang ($^1B_u \leftarrow {}^1A_g$), als auch die kurzwellige dritte Bande, die Übergängen zwischen hauptsächlich in den Phenylringen lokalisierten π-Orbitalen zugeordnet wird [52].

Die Wellenlänge der erlaubten $n_b \rightarrow \pi^*$-Anregung ist noch nicht sicher bekannt [52,53].

Weiterhin ist zu erwähnen, daß die Solvatochromie-Effekte bei trans-Azobenzol gering bleiben (vgl. Tab. 2).

V.2.b. Elektronenübergänge in Goldverbindungen

Am genauesten untersucht wurden die Ionen $AuX_4^{\ominus}$ (X = Cl, Br). Zwei starke Charge-Transfer-Banden beherrschen ihre Spektren (s. Tab. 3). Die energetisch tiefere Absorption ordnet man einem $p_\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$-, die wesentlich intensivere kurzwellige einem

Substanz	gemessen in	$p_\pi \rightarrow d_{x^2-y^2}$	$p_\sigma \rightarrow d_{x^2-y^2}$
$KAuCl_4$	Äthanol	31 600 (ca. 5000)	44 100 (36 000)
$KAuCl_4$ [58]	1 n KCl / H_2O	31 740 (ca. 4600)	44 250 (ca. 30 000)
(TBA)$AuCl_4$ [59]	Acetonitril	31 050 (5 020)	44 250 (42 500)
(TBA)$AuBr_4$ [59]	Acetonitril	25 250 (4 620)	39 060 (33 200)

Tabelle 3: Elektronenübergänge in $AuX_4^{\ominus}$-Ionen ($\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1}, ε_{max} in L/Mol.cm; TBA = Tetra-n-butyl-ammonium)

$p_\sigma \rightarrow d_{x^2-y^2}$-Übergang zu [58]; außerdem sind die beiden Banden des Bromkomplexes um 5 000 bis 6 000 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben.
Die Spektren der Salze $AuHal_3$ (s. Tab. 4) sind wegen der in organischen Lösungsmitteln rasch eintretenden Zersetzungsreaktionen in der Regel nur qualitativ brauchbar, doch weisen sie die wesentlichen Merkmale der Ionen-Spektren auf.

Gold(I)halogenide sind in Lösungsmitteln unlöslich, mit denen sie nicht unter Bildung von Komplexen reagieren. Solche Gold(I)-Komplexe sind im allgemeinen stabil und lösen sich meist recht gut, z.B. Triphenylphosphan.AuCl, dessen UV-Spektrum in Abb. 12 (S. 43) aufgezeichnet ist.

Substanz	gemessen in	$\tilde{\nu}_{max}$ (ε_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$ (ε_{max})
$AuCl_3$	Äthanol	32 200 (ca. 1 900)	45 000 (ca. 20 000)
$AuCl_3$	1.4-Dioxan	31 500 (ca. 3 000)	43 800 (ca. 22 000)
$AuBr_3$	Äthanol	25 300 (3 200)	39 000 (29 000)
$AuBr_3$	1.4-Dioxan	25 300 (900)	39 100 (10 000)
$AuCl_3$	Acetonitril	31 000 (1 250)	42 700 (21 600)

Tabelle 4: Hauptbanden in den Elektronenspektren der Salze $AuHal_3$ ($\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1}, ε_{max} in L/Mol.cm)

V.2.c. Elektronenspektren der komplexen Verbindungen

Die Spektren der Komplexe aliphatischer Azoverbindungen stellen ein Abbild der Lichtabsorption des an die Azogruppe gebundenen Goldhalogenids dar, da das komplexierte Azomolekül nur Absorptionen geringer Intensität, etwa vergleichbar mit denen der freien Azoverbindung, beisteuert. Vergleicht man die Spektren des Komplexes Azomethan.$AuCl_3$, des Addukts Acetonitril.$AuCl_3$, das sich beim Lösen von Gold(III)chlorid in Acetonitril bildet, und des Anions $AuCl_4^{\ominus}$, so fällt auf, daß der Austausch eines der vier Chlorid-Ionen gegen Azomethan oder Acetonitril nur geringe spektrale Veränderungen zur Folge hat (s. Tab. 5).

Substanz	gemessen in	$\tilde{\nu}_{max}$ (ε_{max})	$\tilde{\nu}_{max}$ (ε_{max})
AM.$AuCl_3$	H_2CCl_2	30 300 (5 750)	42 800 (20 500)
$AuCl_3$	Acetonitril	31 000 (1 250)	42 700 (21 600)
$AuCl_4^{\ominus}$ 59)	Acetonitril	31 050 (5 020)	44 250 (42 500)

Tabelle 5: Hauptbanden in den Elektronenspektren der Komplexe Azomethan.$AuCl_3$ (AM.$AuCl_3$), Acetonitril.$AuCl_3$ (entsteht beim Lösen von $AuCl_3$ in Acetonitril) und $AuCl_4^{\ominus}$ ($\tilde{\nu}_{max}$ in cm^{-1}, ε_{max} in L / Mol.cm)

Aus den UV-Daten von Komplexen einfacher Azoverbindungen sind also Aussagen über den Zustand des gebundenen Goldhalogenids ableitbar, da die organischen Moleküle spektroskopisch weitgehend "unsichtbar" bleiben. Solche Aussagen sind nicht mehr möglich, wenn eine aromatische Azoverbindung mit dem Goldhalogenid verbunden ist. In diesen Fällen bietet sich aber an, von den Veränderungen der Azo-Spektren auf die Veränderungen zu schließen, die das Azomolekül durch den Acceptor erfährt.
Die intensive dritte Azo-Bande (nahe 44 000 cm^{-1}) fällt mit der intensiven Absorption der Goldhalogenide zusammen; ihre Kenngrößen sind daher nicht mehr zu ermitteln. Stark von Charge-Transfer-Anregungen des Metallhalogenids gestört (vgl. Tab. 4 oder 5) ist ebenso auch der $\pi \rightarrow \pi^*$- bzw. der $n \rightarrow \pi^*$-Übergang im Spektrum des Komplexes Azo.$AuCl_3$ bzw. Azo.$AuBr_3$. Nachdem beide Goldhalogenide fast die gleiche Wirkung auf ein und dieselbe Azoverbindung ausüben (vgl. die Abschnitte V.1.b. und V.3.), darf man schließen, daß die UV-Werte, die bei einem Komplex (z.B. Azobenzol.$AuCl_3$) gemessen werden, in guter Näherung auch für den gelten, der das andere Goldhalogenid enthält (z.B. Azobenzol.$AuBr_3$), um sich auf diese Weise günstig zu ergänzen.
Die Daten für die ersten beiden Absorptionsbanden, die aus den Spektren einiger Derivate des Azobenzols und des p-Azotoluols entnommen wurden, sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.
Koordiniert das einwertige oder das dreiwertige Gold mit der Azogruppe, so verschiebt sich die $n\pi^*$-Bande nach kürzeren, die $\pi\pi^*$-Bande aber nach längeren Wellen. Sehr starke Veränderungen

Verbindung	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Azobenzol (AB)	22 700 (550)	31 400 (23 000)
$AB.AuBr_3$	ca. 24 000	30 500 - 31 500 (15 000)
$AB.AuCl_3$	25 000 (10 000)	ca. 30 500
$(AB.CH_3)^{\oplus}\ ClO_4^{\ominus}$	x)	24 000 (19 000)
$AB.HAuCl_4$	x)	23 000 (15 000)
AB (in H_2SO_4)	x)	23 400 (25 000)
p-Azotoluol (pAT)	23 000 (900)	30 000 (23 000)
$(pAT.a.P\emptyset_3)\ ClO_4$	23 500 (6 500)	29 750 (17 900)
$pAT.AuBr_3$	23 000 - 25 000	29 900 (21 000)
$pAT.AuCl_3$	24 000 (15 000)	29 000 - 30 000
$(pAT.CH_3)^{\oplus}\ ClO_4^{\ominus}$	x)	22 800 (21 900)
$pAT.HAuCl_4$	x)	21 800 (24 000)
pAT (in H_2SO_4)	x)	21 900 (37 000)

Tabelle 6: Absorption $\tilde{\nu}_{max}$ (in cm^{-1}) und molare Extinktion ε_{max} (in L / Mol.cm) zweier Banden aus den Elektronenspektren von verschiedenen Derivaten des Azobenzols und des p-Azotoluols, gemessen in Methylenchlorid, wenn nicht anders vermerkt ($P\emptyset_3$ = Triphenylphosphan).

x) Banden, die nach Lage und Intensität der $n \rightarrow \pi^*$-Anregung zugeschrieben werden können, sind bei den einzelnen Verbindungen im Abschnitt VII. angegeben.

ruft dagegen die Koordination mit einem Proton oder die Umwandlung in das N-Methyl-Diazenium-Salz (formal: Koordination mit dem Methyl-Kation) hervor. Nun ist es die $\pi \rightarrow \pi^*$-Bande, die bei den kleinen Wellenzahlen mit großer Intensität erscheint; die $n \rightarrow \pi^*$-Absorption, die an der kurzwelligen Flanke dieser Bande

zu suchen ist [79], kann wegen ihrer geringen Intensität nicht mehr sicher identifiziert werden. Eine der im Bereich von 29 000 bis 35 000 cm^{-1} auftretenden Schultern dürfte von der fraglichen Anregung herrühren.

Aus dem Vergleich der Intensitäten der Elektronenübergänge ergibt sich, daß die verbotene langwellige Bande auf Kosten der erlaubten zweiten intensiver wird. Als Ursache hierfür ist die Lockerung des Symmetrieverbots anzusehen [33, 34], die wohl auf der sterischen Beeinflussung des Komplexkörpers beruht. In diesem Sinne ist bereits der Komplex (Triphenylphosphan-Au)$^{\oplus}$ wirksam (vgl. S. 16), deutlich stärker wirkt aber ein Gold(III)halogenid.

Das Spektrum des Gold(I)-Komplexes ordnet sich gut zwischen die Spektren der Azoverbindung und dieser Gold(III)halogen-Verbindungen ein. Sowohl die $\pi\pi^*$- als auch die $n\pi^*$-Anregung läßt sich in diesem Falle mit den entsprechenden Anregungen des freien p-Azotoluols vergleichen, da die Eigenabsorption der (Triphenylphosphan.Au)$^{\oplus}$-Einheit erst um 39 000 cm^{-1} beginnt, wie aus dem UV-Spektrum der bekannten Verbindung Triphenylphosphan.AuCl hervorgeht (s. Abb. 12).

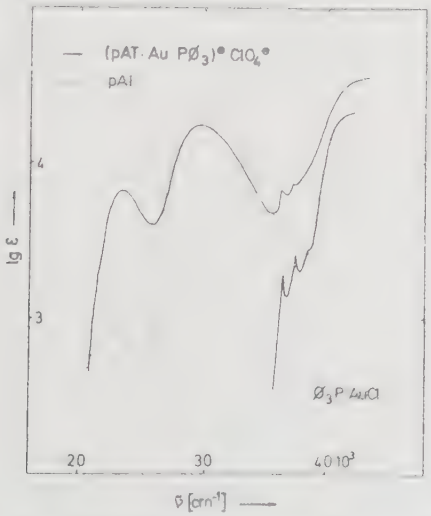


Abb. 12: Elektronenspektren von p-Azotoluol und (p-Azotoluol.Au.Triphenylphosphan)$^{\oplus}$ $ClO_4^{\ominus}$, verglichen mit der Absorption von Triphenylphosphan.AuCl (alle in CH_2Cl_2).

V.3. Infrarot- und Raman-Spektren

Im Jahre 1960 haben KÜBLER, LÜTTKE und WECKHERLIN [80] die IR-Spektren von cis- und trans-Azobenzol in Kaliumbromid aufgenommen und vollständig zu analysieren versucht. Durch Vergleich mit anderen monosubstituierten Benzol-Verbindungen wurden die meisten Absorptionen den zugrunde liegenden Schwingungen zugeordnet. Hauptziel von KÜBLER und Mitarbeitern war jedoch, durch Austausch eines Stickstoffatoms gegen das schwere Isotop die Massenverteilung unsymmetrisch zu gestalten, ohne die Bindungsverhältnisse zu verändern, um die raman-aktive N=N-Valenzschwingung auch im IR-Spektrum sichtbar machen und genau festlegen zu können. Im Bereich von 670 bis 1850 cm^{-1} trat aber keine neue Bande auf, d.h. das Symmetriezentrum des trans-Azobenzols blieb erhalten. Lediglich die Absorptionen bei 1223 und 813 cm^{-1} verschoben sich um 5 und 3 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen, was nahelegte, diese beiden Banden als asymmetrische Phenyl-N-Schwingungen zu charakterisieren. Die N=N-Frequenz, die im Ramanspektrum des kristallinen trans-Azobenzols mit 1438 cm^{-1} (Lösung in Tetrachlormethan: 1442 cm^{-1}) gemessen wird, bleibt auch im kristallinen trans-$C_6H_5-{}^{15}N={}^{14}N-C_6H_5$ raman-aktiv, erscheint aber nun bei 1428, also 10 Wellenzahlen tiefer [81]. Ohne auf cis-Azobenzol näher eingehen zu wollen, sei lediglich erwähnt, daß hier die IR-aktive Azo-Valenzschwingung durch Isotopen-Markierung von 1511 um 25 nach 1486 Wellenzahlen verschoben wird.

Durch unsymmetrische Substitution des trans-Azobenzols wird das IR-Übergangsverbot für die symmetrische N=N-Schwingung aufgehoben, die Intensität ist in der Regel schwach: z.B. 1411 cm^{-1} bei 4-Methyl-azobenzol, 1402 cm^{-1} bei 4-Chlor-azobenzol [82].

Auch die Komplexbildung an einem der beiden N-Atome verspricht einen solchen Erfolg. GUTMANN und SIEBINGER [44] stellten das 1:1 - Addukt Azobenzol.$SbCl_5$ her und nahmen sein IR-Spektrum zwischen 1200 und 1500 Wellenzahlen auf (Lösung in Hexachlorbutadien). Sie deuteten eine neu auftretende Bande bei 1390 cm^{-1} als N=N-Streckschwingung des in dem von ihnen unsymmetrisch formulierten Komplex 12 (s. S. 10) eingebauten Azobenzols. Da sich das veröffentlichte Teilspektrum einerseits mit den entsprechenden Bereichen aus den IR-Spektren verschiedener Azobenzol-Salze deckt (s. Tab. 7), andererseits aber keine Ähnlichkeit mit den

"Azobenzol.$SbCl_5$" [44]	Azobenzol.$HAuCl_4$	Azobenzol.$HClO_4$
1250 ss	1245 (8)	1245 (8)
1315 w	1313 (2)	1312 (2)
	1327 (2)	1330 (2)
1340 w	1345 (1)	
1390 s	1397 (4)	1404 (4)
1456 s	1453 (5)	1455 (5)
1490 m	1490 (1)	1488 (1)

Tabelle 7: Vergleich der Teilspektren zweier Salze des Azobenzols (Zahlen in Klammern: relative Intensitäten) mit dem von Azobenzol.$SbCl_5$, alle gemessen in Hexachlorbutadien (vgl. auch Lit. 18)

IR-Daten der Verbindungen Azobenzol.$AuHal_3$ oder Azobenzol$_2$.$PdHal_2$ [41] aufweist, obwohl die Bandenmuster der Gold- und Palladium-Komplexe untereinander gut vergleichbar sind (s. Tab. 8), ist gegenüber den Befunden von GUTMANN und STEININGER Vorsicht angeraten. Es ist durchaus denkbar, daß sich während der Messung ein Salz des Azobenzols gebildet hat (vgl. z.B. Abschnitt II.3.). Nach OLAH [83] können bei allen praktisch verwendeten Lewis-Säuren Spuren von Wasser nicht ausgeschlossen werden, wodurch diese Substanzen in sehr starke Protonsäuren umgewandelt werden. Auch an den chlorierenden Angriff von Antimon(V)chlorid auf das Azobenzol ist zu denken (vgl. Abschnitt IV.3.).

DENNING und THATCHER [18] haben mehrere Azobenzol-Salze hergestellt und IR-Spektren aufgenommen. Sie sind überzeugt, daß die neue starke Bande bei 1390 cm^{-1} von der N=N-Schwingung der durch die Protonierung unsymmetrisch gewordenen Azogruppe herrührt, obwohl sie auch erwähnen, daß die im Raman-Spektrum des festen Azobenzols auftretende Bande bei 1440 cm^{-1} im Spektrum des Salzes Azobenzol.$HClO_4$ fehlt, dafür aber eine starke neue bei 1407 cm^{-1} auftaucht. Die Zuordnung der 1390-Bande zur N=N-Schwingung ist also durchaus nicht sicher, zumal die Anlagerung eines Protons an ein N-Atom der Azogruppe massenmäßig keinen Unterschied zum ^{14}N-^{15}N-Austausch darstellt, womit alles das, was von KÜBLER und Mitarbeitern [80] diskutiert wurde, auch hier zutreffen könnte. Dagegen muß die unsymmetrische Anlagerung anderer Elektronen-Acceptoren zu einer drastischen Änderung der

Azobenzol.$AuCl_3$	$Azobenzol_2PdCl_2$ [41]	trans-Azobenzol [80]
664 s	663 s	659 (1)
676 s	677 s	
689 s	689 s	689 (10)
765 ss	759 s	776 (10)
815 w	821 s	813 (1)
829 w		
	836 s	
840 m		850 (2)
914 m	912 w	
923 w		
		927 (8)
947 s	943 s	
971 m	960 w	985 (2)
998 m	990 m	1000 (3)
1020 m	1024 m	1020 (5)
1070 w	1060 w	
		1072 (6)
1080 m	1085 w	
1096 w		
		1111 (0)
	1140 m	
1148 m	1150 w x)	1152 (5)
1157 m	1156 w x)	
		1160 (3)
1166 s	1160 w	
1196 w	1192 w	
1210 m, breit	1203 m	1223 (4)
	1283 w	
1298 m	1296 w	1300 (6)
1320 m		
	1375 w	
1404 w		1399 (2)
1444 w	1441 m	
1452 m	1458 m	1456 (7)
1467 s	1468 Sch.	
1476 m		
1490 s	1486 m	1486 (7)
1500 w		
1530 w		1534 (0)
1572 m	1569 m	
1582 s	1578 m	1585 (4)

Molekül-Geometrie und der Kraftkonstanten einer symmetrischen trans-Azoverbindung führen. Welche Folgen beides für die Lage der Azo-Valenzschwingung hat, die schon bei gleich substituierten Stickstoffatomen und trotz gleichem N-N-Abstand (z.B. cis- und trans-Azobenzol: 1,23 Å) um 70 cm^{-1} schwanken kann (cis-Azobenzol: 1511 cm^{-1}, trans-Azobenzol: 1442 cm^{-1}), ist nicht kalkulierbar. Die Änderung der reduzierten Masse, hervorgerufen durch die enge Bindung eines Stickstoffatoms an einen Komplexpartner (z.B. Gold(III)chlorid mit dem Molekulargewicht von ca. 303), sollte sich in einer schwachen Frequenzänderung der N=N-Valenzbande nach kleineren Wellenzahlen bemerkbar machen. Der entgegengerichtete Effekt ist zu erwarten, wenn man annimmt, daß die Azobindung durch die Verminderung der Elektronendichte in antibindenden π-Orbitalen an Festigkeit gewinnt. Ein Beispiel dafür ist trans-Azomethan, dessen Azo-Valenzschwingung im Raman-Spektrum bei 1576 cm^{-1} erscheint; der Komplex Azomethan$_2$PdCl$_2$ absorbiert Infrarote Strahlung bei 1602 cm^{-1} (Azomethan$_2$PdBr$_2$: 1599 cm^{-1}). Im Gegensatz dazu bleibt die Symmetrie des trans-Azomethans im kristallinen Komplex Azomethan.(CuCl)$_2$ erhalten (vgl. Abb. 1, S. 9), und die N=N-Frequenz ist nur im Raman-Spektrum bei 1530 cm^{-1} zu finden [41]. Ein anderes Beispiel: Die C=N-Absorption bei 1626 - 1659 cm^{-1} wird durch Salzbildung höherfrequent (C=N$^{\oplus}$: 1646 - 1672 cm^{-1}) verschoben [84].

Das IR-Spektrum des Azobenzols erfährt durch die Komplexierung mit einem Gold(III)halogenid durchgreifende Veränderungen, die mit dem Verlust des Symmetriezentrums erklärt werden können. Nach Tabelle 8 ergibt sich, daß eine Anzahl von Banden des Azobenzols erhalten geblieben ist; verändert haben sich oft die relative Intensität und die Lage (z.B. 659 → 664 und 776 → 765 cm^{-1}).

Tabelle 8: IR-Absorptionen von Azobenzol.$AuCl_3$ (in Nujol und Hostaflon), verglichen mit denen von Azobenzol$_2$PdCl$_2$ und trans-Azobenzol (beide in Kaliumbromid); Werte angegeben in cm^{-1}.
(ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach; Zahlen in Klammern: relative Intensitäten)

*) In der Literatur [41] sind die Werte "1156 w, 1156 w" angegeben, bei Azobenzol$_2$PdBr$_2$: "1150 w, 1157 w".

Während sich die eine Phenyl-N-Schwingung (bei 813 cm^{-1}) überraschend nach höheren Werten verschiebt (nach 815 cm^{-1}, zum Vergleich: im Komplex $Azobenzol_2PdCl_2$ [41] nach 821 cm^{-1}), wird die zweite (bei 1223 cm^{-1}) stark verbreitert und erscheint bei tieferen Wellenzahlen. (Beim Austausch eines ^{14}N-Atoms gegen ^{15}N rücken beide Banden um 3 bzw. 5 cm^{-1} nach längeren Wellen). Neue Banden lassen sich im Bereich zwischen 900 und 950 sowie bei 1096 (w), 1166 (s), 1196 (w), 1298 (m) oder 1320 (m) und 1444 cm^{-1}(w) auffinden. Welche von ihnen kann nun der N=N-Schwingung des Komplexes zugeordnet werden? Scheidet man die niederfrequenten Absorptionen unterhalb 1200 cm^{-1} aus, dann stehen noch drei nur mittelstarke Banden zur Wahl. In Anbetracht der früher getroffenen Festlegung bei den Salzen des Azobenzols [18] erscheint ein Wert nahe bei 1300 cm^{-1} für den Komplex $Azobenzol.AuCl_3$ plausibel. $Azobenzol.AuBr_3$ besitzt ebenfalls wenig intensive Banden bei 1300 und 1320 cm^{-1}, im Unterschied zum Gold(III)chlorid-Komplex aber noch zusätzliche schwache Absorptionen bei 1396 und 1245 cm^{-1}, wovon man die letzte wieder als N=N-Schwingung betrachten kann, wenn man den Zuwachs der reduzierten Masse berücksichtigt. (Die Spektren beider Substanzen sind, von geringen Differenzen abgesehen, identisch). BALCH und PETRIDIS [41] vermuteten die Azo-Valenzschwingung der Palladiumhalogenid-Komplexe im Gebiet 1400 - 1500 cm^{-1}. Aus dem Vergleich der ähnlichen IR-Spektren dieser beiden Azobenzol-Derivate wird erkennbar, daß der Palladiumchlorid-Komplex bei 1375, der Palladiumbromid-Komplex bei 1309 cm^{-1} eine einzelne schwache Bande besitzt. Ordnet man nun diesen Werten die N=N-Frequenz zu, so reihen sie sich recht gut zwischen die bei trans-Azobenzol bekannte Wellenzahl und die oben bei den Goldkomplexen versuchsweise angesetzten Werte ein.

Substanz :	in dieser Arbeit bevorzugte Zuordnung :	früher getroffene Zuordnungen :
trans-Azobenzol	1438 (raman-aktiv)	1438 [81]
(Azobenzol.H)$^{\oplus}$	1390 (s)	IR : 1390 [18] Raman : 1407 [18]
$Azobenzol_2PdCl_2$	1375 (w)	1400 - 1500 [41]
$Azobenzol_2PdBr_2$	1309 (w)	1400 - 1500 [41]
$Azobenzol.AuCl_3$	1298 (w)	
$Azobenzol.AuBr_3$	1245 (m)	

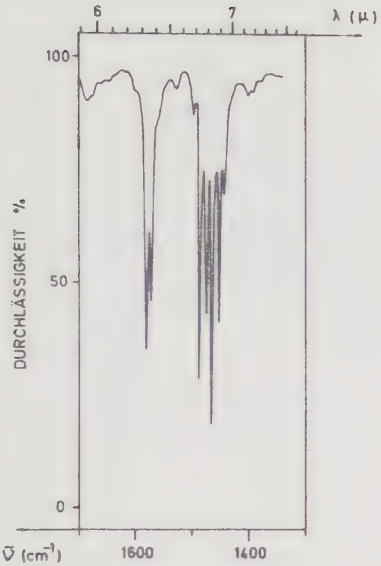


Abb. 13: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$ (Hostaflon)

Der deutlichste Unterschied zwischen den IR-Spektren von Azobenzol und seinen Komplexen mit Gold- oder Palladium-Halogeniden zeigt sich im Gebiet 1400 - 1500 cm^{-1}. Die beiden starken Banden des Azobenzols werden jeweils aufgespalten und bilden ein charakteristisches Muster von vier intensiven Banden. Diese Aufspaltung sollte allgemein als Kriterium für das unsymmetrisch koordinierte Azobenzol dienen können (s. Abb. 13 und Tab. 8). Auch andere Azobenzol-Banden spalten im Komplex auf (z.B. 689 → 689 + 676 cm^{-1} oder 1585 → 1582 + 1572 cm^{-1}).

Im Raman-Spektrum von Azobenzol.$AuCl_3$ [x] werden Banden bei 664 (w), 999 (w), 1149 (s, breit), 1434 (m), 1455 (w), 1465 (s) und 1487 cm^{-1} (m) registriert, d.h. drei der vier Absorptionen im Bereich 1400 - 1500 cm^{-1} sind sowohl infrarot- als auch ramanaktiv, die bei 1476 cm^{-1} erscheint nur im IR-, die bei 1434 cm^{-1} nur im Raman-Spektrum. Die Zuordnung dieser letzten Bande muß vorerst noch offen bleiben; daß hier die N=N-Schwingung sichtbar wird, ist unwahrscheinlich.

Systematische IR-Untersuchungen müssen mit Raman-Messungen Hand in Hand gehen. Wie sich herausgestellt hat, sind die Goldhalogenid-Komplexe der aromatischen Azoverbindungen bereits zu tief gefärbt, so daß die Grenze der Raman-Spektroskopie erreicht ist. Mit heller gefärbten Substanzen sind auf Grund der bisherigen Erfahrungen gute Ergebnisse zu erwarten (vgl. auch Lit. 81).

---

[x]) Für die Aufnahme dieses Spektrums sei Herrn Dr. OETKER, Inst. für Anorg. Chemie der Univ. München, herzlich gedankt.

VI. Molekulargewichtsbestimmungen

Mit Hilfe der Kryoskopie läßt sich das Molekulargewicht komplexer Goldverbindungen bestimmen.
Azobenzol.$AuCl_3$ ($MG_{ber.}$ = 486) wurde nach der Methode von BECKMANN [66 b)] in Nitrobenzol bei 5 - 6° untersucht. Die gefundenen Molekulargewichte erwiesen sich als abhängig von der Zeit der Messung. Bereits der erste Wert, den man ca. 30 Minuten nach dem Auflösen der Substanz erhält, läßt auf eine teilweise Dissoziation des Komplexes schließen. Daß die Werte aber auch unter das halbe theoretische Molekulargewicht absinken, deutet auf den Eintritt weiterer Zersetzungsreaktionen hin. Die Extrapolation der Meßwerte auf den Anfangszeitpunkt t_o ergibt ein Molekulargewicht in der Nähe des erwarteten Wertes (s. Abb. 14).

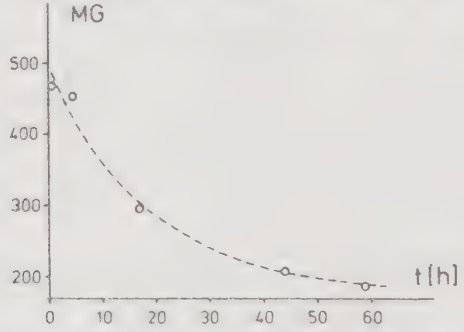


Abb. 14: Molekulargewicht von Azobenzol.$AuCl_3$ zu verschiedenen Zeiten (kryoskopisch, in Nitrobenzol)

In Dimethylsulfoxid fand man bei 17 - 19° für das Molekulargewicht derselben Substanz nahezu den halben theoretischen Wert ($MG_{gef.}$ = 244), der über Stunden hinweg konstant blieb. Dieses Ergebnis unterstreicht, daß das Gleichgewicht der Gleichung IV.A. (mit D = Dimethylsulfoxid) bei hohem Lösungsmittelüberschuß vollständig auf der rechten Seite liegt (vgl. Abschnitt IV.2.).

Auch in Sulfolan (Tetramethylensulfon), das nach der RAST-Methode [66 c)] bei 25 - 29° getestet wurde, ist Azobenzol.$AuCl_3$ weitgehend dissoziiert ($MG_{gef.}$ = 244), d.h. selbst die schwache Basizität dieses Sulfons ist ausreichend, die Komplexe zu spalten [85)].

VII. Experimentelle Angaben

VII.1. Vorbemerkungen

Die unkorrigierten Schmelzpunkte sind, wenn nicht anders angegeben, in Kapillaren ermittelt worden.

Zur Messung der ^{1}H-Kernresonanzspektren diente ein 60-MHz-Spektrometer der Firma Varian (Modell A 60). Meßtemperatur, wenn nicht anders angegeben: ca. 35°. Angabe der Resonanzstellen in δ-Werten (τ-Skala), bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard. Geschwindigkeit der Feldänderung: 2 ppm / Min. (S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quadruplett, M = Multiplett).

Die meisten IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Perkin-Elmer, Typ Infracord 137 (NaCl), aufgenommen. Genaue IR-Messungen erlaubte das IR-Spektralphotometer 125 derselben Firma.

Zur Aufnahme der UV-Spektren stand ein selbstregistrierendes Gerät der Firma Zeiss, Typ PMQ 2C, zur Verfügung.

Gaschromatographische Untersuchungen führte man an einem Apparat der Firma Perkin-Elmer, Typ 116 E, aus. (Nähere Angaben im Abschnitt VII.8.a.).

Außer allgemein üblichen Abkürzungen werden im Abschnitt VII. häufig auch die folgenden verwendet:

$Ø_3P$	für Triphenylphosphan,
MC	für Methylenchlorid sowie
Al-Oxid	für Aluminiumoxid.

VII.2. Lösungsmittel

1.3 l Nitrobenzol wurden 24 Stunden unter ständigem Rühren über $CaCl_2$ getrocknet, filtriert und über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Den Hauptlauf der 1. Fraktionierung (800 ml, Sdp.$_{12}$ 87°, n^{15} = 1.5536) setzte man erneut ein. 500 ml Hauptlauf der 2. Fraktionierung gingen bei 88° (12 Torr, n^{15} = 1.5536) über. Literatur: n_D^{15} = 1.55457 [86].

500 ml Dimethylsulfoxid [64] wurden 5 Stunden mit 100 g Molekularsieb (3 Å) geschüttelt und dann fraktioniert. Die 400 ml

Hauptfraktion, die beim Sdp.$_{18}$ 86° übergingen, lieferten bei neuerlicher Fraktionierung 370 ml vom Sdp.$_{12}$ 71.8°. Die Substanz bewahrte man über Molekularsieb (3 Å) auf. n^{20} = 1.4783 . Literatur: Sdp. 72.5° bei 12 Torr [87], n_D^{20} = 1.4783 [88].

250 ml Tetramethylensulfon wurden 18 Stunden mit 50 g Molekularsieb (3 Å) geschüttelt und dann über eine kurze Füllkörperkolonne fraktioniert. 200 ml Hauptlauf (Sdp.$_8$ 135 - 136°) lieferten nach einer weiteren Fraktionierung 150 ml reines Produkt (Sdp.$_2$ 112 - 113°). Die Kondensation des reinen Lösungsmittels muß wegen des hohen Schmelzpunktes bei 28° sorgfältig überwacht werden [89].
Literatur: Sdp. 115° bei 3 Torr [90].

Methylenchlorid wurde zur Reinigung mit 2 n NaOH ausgeschüttelt, über Phosphorpentoxid getrocknet und über eine Füllkörperkolonne (80 cm) fraktioniert [86]. Sdp.$_{718}$ 41.1°.

Tetrachlormethan reinigte man durch zweimaliges Ausschütteln mit 10proz. Na_2CO_3-Lösung und, nach Trocknung mit P_2O_5, durch Fraktionierung über eine Füllkörperkolonne (80 cm). Sdp.$_{719}$ 75.3°.

Kohlenstoffdisulfid destillierte man zweimal von P_2O_5 ab, wobei jedesmal 10 % der Menge als Vorlauf verworfen wurden [86 a]. Eine Probe des reinen Lösungsmittels zeigte keine ^{1}H-NMR-Signale im Bereich τ 1 - 10.

VII.3. Goldhalogenide

Gold(III)chlorid: 10 g (51 mMol) Goldpulver werden in 20 ml konz. HCl p.A. aufgeschlämmt. Unter Rühren leitet man Chlor bis zur Sättigung ein, dann erwärmt man auf 40°. (Während des Auflösens ist das gleichzeitige Einleiten von Salzsäuregas zu empfehlen). In der Regel ist das Gold nach 1 Stunde in Lösung gegangen. Man filtriert durch eine G4 - Glasfritte in einen 50ml-Rundkolben (NS 29) mit seitlich angesetztem Hahn. Durch Erhitzen auf 100° und unter ständigem Einleiten von Chlor verdampft die Hauptmenge des Wassers, danach wird die Temperatur des Ölbads auf 160° gesteigert, bis das $AuCl_3$ als rotbraune, lockere, feinkristalline Masse vorliegt. Die Ausbeute ist quantitativ, die Arbeitszeit beträgt ca. 12 Stunden. Die Substanz muß unter Feuchtigkeitsausschluß gehandhabt werden, am besten unter Stickstoff.

Eine Spatelspitze $AuCl_3$ soll sich in wenigen ml H_2O rasch zu einer klaren, roten Lösung auflösen. Eine Trübung weist auf beigemischtes AuCl hin. Für strengere Reinheitsprüfungen kommen die gravimetrische Goldbestimmung sowie die Ermittlung des Chlorgehalts in Frage (vgl. auch Abschnitt VII.5.b., S. 64).

Gold(I)chlorid bildet sich nach der Methode von DIEMER [91] aus $AuCl_3$ durch Erhitzen in HCl-Atmosphäre. Das Ende der Reaktion kann nur mit Hilfe von gravimetrischen Goldbestimmungen exakt festgelegt werden. Das zitronengelbe Produkt ist temperatur-, licht- und vor allem feuchtigkeitsempfindlich und sollte daher nur unter Stickstoff gehandhabt und im Kühlschrank gelagert werden.

Gold(III)bromid [17]: Goldpulver wird in CCl_4 aufgeschlämmt und mit einem großen Überschuß an Brom versetzt. Nach 24 Stunden dekantiert man, wäscht mit CCl_4 und trocknet 24 Stunden bei Normaldruck über KOH und Paraffinflocken. Das schwarze Pulver enthält noch metallisches Gold (ca. 14 Gewichtsprozent).

452.42 mg Substanz, 239.42 mg Gold

$AuBr_3$ (436.7) Ber. Au 45.10 %
Gef. Au 52.90 % (entsprechend 8 $AuBr_3$ + 3 Au)

Das überschüssige Gold stört bei Umsetzungen des $AuBr_3$ mit Azoverbindungen nicht.

VII.4. Azoverbindungen

VII.4.a. Darstellung: Eine Übersicht über die Herstellungsverfahren für aliphatische, aromatische und gemischte Azoverbindungen findet sich im Handbuch "HOUBEN - WEYL" [66 g, h]. Die präparativ wichtigsten dieser Verfahren sind

(1) die Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen
   a) mit Lithiumalanat, die direkt die reine symmetrische Azoverbindung Ar - N = N - Ar liefert,
   b) mit anderen Reduktionsmitteln (z.B. Zink), die in der Regel zu einem Produktgemisch führt,

(2) die Oxidation von aromatischen Aminen
   a) mit O_2 in Pyridin-Lösung unter Cu(I)-Katalyse, die im allgemeinen nur auf Amine mit elektronenliefernden Substituenten anwendbar ist und symmetrische Azoverbindungen ergibt,

b) mit $KMnO_4$ in essigsaurem oder wäßrigem Medium, aus der ein Produktgemisch hervorgeht,

(3) die Kondensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit aromatischen Aminen, die bevorzugt zur Herstellung von unsymmetrischen Azoverbindungen Ar - N = N - Ar' herangezogen wird,

(4) die Kupplung von aromatischen Diazoniumsalzen mit geeignet substituierten aromatischen oder C-H-aziden Molekülen zu unsymmetrischen Azoverbindungen,

(5) die Darstellung von N,N'-Dialkyl- oder N-Aryl-N'-Alkyl-Hydrazinen und ihre Oxidation zu den Azoverbindungen R - N = N - R' oder R - N = N - Ar.

Darüber hinaus gibt es noch eine Vielzahl spezieller Methoden, die meist nur zur Darstellung einer sehr eng begrenzten Gruppe von Azoverbindungen anwendbar ist.

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurden die besten Erfahrungen mit den Reaktionswegen 1a), 2a) und 3) gesammelt.

$LiAlH_4$ reduziert zur Azoverbindung, die leicht und im allgemeinen in guter Ausbeute isoliert werden kann.

Zur Oxidation von aromatischen Aminen in Pyridin genügt oft schon die Luft, die man bei Raumtemperatur durch die Lösung leitet. Die Aufarbeitung muß auf die individuellen Eigenschaften der jeweiligen Azoverbindung abgestimmt werden (Schmelzpunkt, Löslichkeit).

Die Kondensation der Nitroso- mit der Aminogruppe gelingt glatt, wenn die N=O - Gruppe durch negative Substituenten im Phenylring aktiviert ist, sonst kommt es leicht zur Bildung von Azoxy-Verbindungen, wobei das Amin als Reduktionsmittel wirkt.

Für die Darstellung einiger Azoverbindungen wurde Nitrosobenzol benötigt. Das folgende einfache Verfahren orientiert sich an einer Vorschrift von LUTZ [92] und gestattet die sehr rasche Herstellung auch größerer Mengen. 14 g (114 mMol) Nitrobenzol werden mit Zinkstaub in der von LUTZ angegebenen Weise reduziert, die Reaktionszeit zwischen Nitrobenzol und Zink verlängert man auf mindestens 45 Minuten. Die Reinigung des blaßgrünen festen Rohprodukts, das durch möglichst rasches Absaugen gewonnen wird, erfolgt in Anbetracht der Temperatur-Empfindlichkeit aromatischer Nitroso-Verbindungen nicht durch Wasserdampf-Destillation,

sondern durch Umkristallisation in Äthanol (Auflösen bei 20°, Kristallisation bei -20°). Man isoliert 8.0 g farbloses Produkt (85 %), das in Äthanol gelöst sofort mit den Anilinen umgesetzt werden kann. (Lit.: 40 % nach Wasserd.-Destill. [92]).

VII.4.b. <u>Reinigung:</u> Die hergestellten Azoverbindungen sind schlecht zu reinigen. Die Sublimation ist zeitraubend und wenig wirkungsvoll. Umkristallisieren führt nur selten zu Produkten, die den gewünschten Schmp. besitzen. Vor allem beim Umlösen in Alkoholen scheinen die Verunreinigungen leicht mit der Azoverbindung zusammen auszufallen, wie bereits 1899 berichtet wurde [93]. Auch die Anwendung von Essigsäure, Ameisensäure, Aceton oder Benzol führt oft nicht zum Erfolg. Die sicherste Methode ist die Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid als stationärer und unpolaren Elutionsmitteln (Petroläther, Äther, Benzol) als mobiler Phase, aber auch hier treten Schwierigkeiten auf, z.B. sind o-Azotoluol (Schmp. ca. 55°) und o-Azoxytoluol (Schmp. ca. 60°) nur mit Mühe trennbar. Bei der Trennung von Azokörpern, die ähnlich substituiert sind (wie z.B. Azobenzol und 2-Chlor-azobenzol), versagt die Methode (vgl. auch Lit. [94]). Dagegen sind diese beiden Substanzen gaschromatographisch gut unterscheidbar. Aber auch die Gaschromatographie läßt sich nicht zur Lösung aller Probleme heranziehen. Sie versagt z.B. schon bei der Trennung von 3- und 4-Chlor-azobenzol (vgl. Abschnitt VII.8.a.).
Zur Kontrolle der Reinheit der meisten der dargestellten Azoverbindungen diente die Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes, die Analysenwerte sind aber nicht bei allen Substanzen wiedergegeben.

VII.4.c. <u>Eigenschaften:</u> Nach der chromatographischen Reinigung besitzen die Azoverbindungen im allgemeinen trans-Konfiguration, da die polareren cis-Isomeren dabei abgetrennt werden. Im kristallinen Zustand ist eine Isomerisierung nur in geringem Ausmaß möglich; sie kann aber unter Lichteinfluß bereits in der Lösung der trans-Verbindung während des Eluierens und der Kristallisation teilweise eintreten. Der entstandene Anteil des cis-Isomeren kann sich in einer deutlichen Absenkung des Schmp. äußern. Eine weitgehende trans → cis-Umwandlung wurde in dieser Arbeit am 2.6-Dichlor-azobenzol beobachtet (s. S. 60).

Aromatische Azoverbindungen sind in Essigsäure-H_2O_2-Gemisch rasch und in guter Ausbeute in die fast farblosen Azoxyverbindungen überführbar [66 i, 95]. Wir haben diese Methode der Darstellung von Azoxyverbindungen für Vergleichszwecke häufig angewandt. Die Aufarbeitung geschieht am besten durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser sowie chromatographische Reinigung des Rohprodukts an Al-Oxid.

VII.4.d. Verbindungen:

Azomethan: Ausgehend von 50 g (1.0 Mol) Hydrazinhydrat wurde über N,N'-Dibenzoyl-hydrazin und N,N'-Dibenzoyl-N,N'-dimethylhydrazin schließlich N,N'-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid hergestellt [96]. Gesamtausbeute: 65 g (49 %).

Aus der [illegible] wurde das Dimethylhydrazin-Salz in 1 Liter 10proz. Natriumacetat-Lösung gelöst, [illegible] bald ein rotbrauner Niederschlag ausfiel. Nach der Zugabe von 300 ml der Kupfersalzlösung wurde unterbrochen, um die 1. Fraktion des Niederschlags abzusaugen. Das Zutropfen wurde fortgeführt, bis die Reaktionslösung eine olivgrüne Farbe annahm: man gewann die weniger reine 2. Fraktion. Die Reinigung beider Niederschläge war gleich: zweimal Waschen mit Wasser, zweimal mit 96proz. Äthanol, einmal mit Äther, einmal mit Petroläther.

Ausbeute: 50 g 1. Fraktion, orangerotes Pulver,
35 g 2. Fraktion, hellbraunes Pulver, insgesamt
85 g Azomethan$(CuCl)_2$, entsprechend 69 %.

9.827 mg Subst.1, 3.370 mg CO_2, 2.030 mg H_2O, kein Rückstand (!)
3.400 mg Subst.1, 0.328 ccm N_2 bei 27° und 727 Torr

$C_2H_6N_2Cl_2Cu_2$ (255.9) Ber. C 9.38 H 2.35 N 10.95
Gef. C 9.36 H 2.31 N 10.50

Das gebundene Azomethan läßt sich durch trockenes Erhitzen des Komplexes bei Unterdruck leicht freisetzen [97]:

NMR (Nitrobenzol, 35°, int. Toluol): Toluol-CH_3 bei τ 7.73 (S), Azomethan bei τ 6.35 (S) (vgl. Tab. 1, S. 31).

Azobenzol: Das unreine technische Produkt enthielt nur ca. 75 % der Azoverbindung. Zur Vorreinigung wurde zweimal in Eisessig umkristallisiert, zur Feinreinigung dreimal in Äthanol. Die

rotorange gefärbten rautenförmigen Blättchen trocknete man über $CaCl_2$. Schmp. 68° (Lit.: Schmp. 68° [63]).

NMR (in MC, 35°, int. TMS): 4 H bei τ 1.95 - 2.15 (M),
6 H bei τ 2.55 - 2.75 (M).

UV-Daten: s. Tab. 2, S. 38

UV (H_2SO_4): 23 400 (28 000)
32 000 - 33 000 (ca. 2 500) $n \rightarrow \pi^*$?
42 500 (7 500)

o-Azotoluol: $LiAlH_4$ wurde bei 0° in Äther mit einem Überschuß von o-Nitrotoluol umgesetzt. Das nach der Aufarbeitung gewonnene Dunkelrote Öl ließ sich durch zwei chrom. Trenngänge (Al-Oxid, Petroläther) in die reine rote Azoverbindung mit Schmp. 53.5 - 55° (Lit. [illegible]) und in das schwach gelblich gefärbte, als Nebenprodukt entstandene o,o'-Azoxytoluol mit Schmp. 59 - 60° zerlegen (Lit. 59 - 60° [98c]).

UV (in MC): 22 000 (630) UV (H_2SO_4): 22 200 (23 000)
30 000 (17 300) ca. 33 000 (ca. 3 000) Sch.
42 600 (11 600) 41 800 (6 100)

NMR (d_5-Nitrobenzol, 35°, int. TMS):
2 H bei τ 2.3 - 2.5 (M), 6 H bei τ 2.6 - 2.8 (M),
6 H bei τ 7.32 (S).

m-Azotoluol: Die Lösung von 19.5 g (182 mMol) m-Toluidin und 3.5 g CuCl in 80 ml Pyridin wurde 20 Stunden unter Luftzutritt gerührt, weitere 10 Stunden lang leitete man Sauerstoff ein. Die Reinigung des Produkts gelang mit Petroläther an Al-Oxid. 9.9 g (47 %) orangerote Blättchen mit Schmp. 51 - 52° (Lit. 54 - 55° [98b]) wurden isoliert.

3.454 mg Subst., 2.100 mg H_2O, 10.080 mg CO_2
3.340 mg Subst., 0.413 ccm N_2 bei 26° und 715 Torr

$C_{14}H_{14}N_2$ (210.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 13.32
Gef. C 79.65 H 6.80 N 13.69

NMR (in MC, 35°, int. TMS): 8 H bei τ 2.1 - 2.9 (M),
6 H bei τ 7.60 (S).

p-Azotoluol: Die Lösung von 20 g (187 mMol) p-Toluidin und 2.0 g CuCl in 80 ml Pyridin setzte man 10 Stunden lang mit O_2 um. Das Produkt wurde abgesaugt, mit 2n HCl gewaschen und dann mehrmals

umkristallisiert (zweimal in Eisessig, zweimal in Äthanol, einmal in Acetonitril). Orangegelbe Nadeln mit Schmp. 143 - 145° (Lit. 145° [98b]).

NMR (in MC, 35°, int. TMS): s. Abb. 15, S. 70 (vgl. Abb. 9)
8 H bei τ 2.18 und 2.67 (A_2B_2, J = 8.5 Hz),
6 H bei τ 7.60 (S).

UV (in MC): s. Tab. 6, S. 42
dazu noch 42 300 cm^{-1} (14 200 L / Mol.cm)

UV (in H_2SO_4): 21 900 cm^{-1} (37 000 L / Mol.cm)
ca. 30 000 cm^{-1} (ca. 2 000 L / Mol.cm)
ca. 33 000 cm^{-1} (ca. 1 500 L / Mol.cm) } $n \rightarrow \pi^*$?
40 700 cm^{-1} (7 500 L / Mol.cm)

2.6.2'.6'-Tetramethyl-azobenzol: 16 g (100 mMol) $KMnO_4$ und 6 g (50 mMol) m-Xylidin rührte man in Aceton in Gegenwart von 5 g wasserfreiem $MgSO_4$. Nach 48 Stunden wurde filtriert, das Filtrat eingeengt und das restliche schwarze Öl chrom. gereinigt (Al-Oxid, Petroläther). 1.5 g hellbraune Nadeln (25 %), Schmp. 46 - 47° (Lit. 46 - 47° [99]).

o-Azoanisol: 24.6 g (200 mMol) o-Anisidin wurden diazotiert [100] und dann mit einer Cu(I)-Lösung umgesetzt [101]. Man isolierte 2.5 g (53 %) der Azoverbindung in orangeroten groben Nadeln. Schmp. 135° (Lit. 141° [93, 102], 153 - 153.5° [100]). Umlösen in Äthanol änderte den Schmp. nicht. Beim Ausziehen des Produkts mit einer kleinen Menge Nitrobenzol enthielt die Lösung eine unbekannte Verunreinigung neben o-Azoanisol.
NMR (Nitrobenzol, 35°, int. TMS): zwei Singuletts gleicher Intensität bei τ 6.02 und 6.30 .
Nach einer chrom. Reinigung schmolz die Substanz bei 154 - 156°.

2.780 mg Subst., 7.109 mg CO_2, 1.480 mg H_2O
3.376 mg Subst., 0.371 ccm N_2 bei 24° und 716 Torr

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.3) Ber. C 69.41 H 5.82 N 11.56
Gef. C 69.79 H 5.96 N 11.90

NMR (in MC, 35°, int. TMS):
Phenyl-H bei τ 1.67 - 2.84 (M), O-CH_3 bei τ 6.00 (S).

m-Azoanisol: 7.4 g (60 mMol) m-Anisidin und 1.25 g CuCl wurden in 20 ml Pyridin gelöst und mit O_2 umgesetzt. Nach 3 Stunden

verdünnte man den schwarzen Brei, der sich geteilet hatte, mit 100 ml Methanol, kühlte auf -30° und saugte ab. Die Kristalle wurden in Äther gelöst und chrom. gereinigt (Al-Oxid, Äther). 4.8 g orangegelb gefärbte Blättchen (66 %) mit Schmp. 77° (Lit. 76 - 77° 98d).

p-Azoanisol: Durch die Lösung von 4.1 g (35 mMol) p-Anisidin und 1.0 g CuCl in 20 ml Pyridin saugte man 12 Stunden lang Luft, danach wurde noch 1 Stunde O_2 eingeleitet. Den schwarzen Brei verdünnte man mit 100 ml Methanol, und nach Abkühlen auf -20° saugte man ab. Durch dreimaliges Umfällen (MC / Methanol) gewann man schließlich 2.4 g gelber Kristallkörnchen (60 %) mit Schmp. 164 - 165° (Lit. 164° 98d). Die Substanz ist allgemein schwer löslich.

NMR (in MC, 35°, int. TMS): s. Abb. 16, S. 73
8 H bei τ 2.09 und 2.97 (A_2B_2, J = 9.0 Hz),
6 H bei τ 6.15 (S).

2-Chlor-azobenzol: Eine Lösung von 11.1 g (90 mMol) Nitrosobenzol und 12.0 g (94 mMol) 2-Chlor-anilin in 50 ml Eisessig ließ man 12 Stunden bei 20° stehen. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, worauf sich ein schwarzes Öl abschied. Das Öl wurde abgetrennt, mit Benzol verdünnt, intensiv mit 2n HCl gewaschen und dreimal chrom. gereinigt (Al-Oxid, Petroläther). Man erhielt 3.6 g zeisiggelbe, rote Kristalle (20 %) mit Schmp. 29 - 31° (Lit. 30 - 31° 94).

3-Chlor-azobenzol: 4.2 g (20.3 mMol) Nitrosobenzol und 3.0 g (23.5 mMol) 3-Chlor-anilin in 30 ml Äthanol reagierten erst beim Kochen unter Rückfluß in 3 Stunden ab. Die mit Wasser versetzte braune Lösung schüttelte man wiederholt mit Petroläther aus, die vereinigten Auszüge wurden getrocknet und eingeengt, und das erhaltene schwarze Öl wurde zweimal chrom. gereinigt (Al-Oxid, Petroläther). 4.0 g orangegelbes Produkt (90 %) mit Schmp. 66 - 67.5° (Lit. 68° 98d).

4-Chlor-azobenzol: 4-Amino-azobenzol wurde diazotiert und anschließend nach Sandmeyer umgesetzt. 46 % Rohprodukt. Nach zweimaligem Umlösen in Äthanol lag der Schmp. bei 67 - 69° (Lit. 92° 98d).

2.2'-Dichlor-azobenzol: 2-Chlor-anilin wurde in Pyridin in Gegenwart von CuCl mit O_2 umgesetzt (24 Stunden). Nach der Entfernung des Pyridins zog man das schwarze Öl mehrmals mit Petroläther aus, engte die Auszüge ein und reinigte das Rohprodukt dreimal an Al-Oxid (Petroläther). 14 % rotes Produkt mit Schmp. 128 - 129° (Lit. 136°, 137° [98b]).

2.4'-Dichlor-azobenzol: Nach der Methode von LUTZ [92] sollten 18 g (114 mMol) 2-Chlor-nitrobenzol in die Nitrosoverbindung übergeführt werden. Das erhaltene grüngelbe Produkt enthielt 2-Chlor-nitrosobenzol und 2-Chlor-nitrobenzol zu etwa gleichen Teilen (IR-Spektrum). Man setzte es ohne weitere Reinigung mit 7.3 g (57 mMol) 4-Chlor-anilin in Eisessig um. Aus dem bei der Aufarbeitung (Eingießen in Wasser, Absaugen) erhaltenen kristallinen Gemisch wurden die farblosen Anteile (2-Chlor-nitrobenzol, 4-Chlor-anilin) durch eine Wasserdampf-Destillation abgetrennt. Die Azoverbindung reinigte man zuletzt chromatographisch (Al-Oxid, Petroläther). 2.7 g hellgelbe Kristalle (10.8 mMol) mit Schmp. 113 - 115° (Lit. 112 - 113° [103]).

4.4'-Dichlor-azobenzol: 9.0 g (57 mMol) 4-Chlor-nitrobenzol und 2.6 g (68 mMol) $LiAlH_4$ wurden bei -70° in 150 ml Äther umgesetzt. Die gelben Kristallnadeln (4.4 g, 62 %) ließen sich in Methylenchlorid umlösen. Schmp. 182 - 186°. Nach einer chrom. Reinigung (Al-Oxid, Petroläther) schmolz die Substanz bei 186° - 188° (Lit. 188° [98d]).

2.4-Dichlor-azobenzol: 11.1 g (90 mMol) Nitrosobenzol und 16.2 g (100 mMol) 2.4-Dichlor-anilin setzte man in Eisessig um (12 Stunden bei 20°, weitere 3 Stunden unter Rückfluß), dann goß man auf Eis, trennte das abgeschiedene schwarze Öl ab, löste es in Äthanol und kühlte diese Lösung auf -70°. Das kristalline Rohprodukt wurde in Petroläther gelöst und zweimal chrom. gereinigt (Al-Oxid, Petroläther). 8.7 g feine orangerote Nädelchen (40 %) mit Schmp. 104 - 106° (Lit. 105° [98c]).

2.6-Dichlor-azobenzol: Die Umsetzung von 2.6-Dichlor-anilin mit Nitrosobenzol lieferte sowohl in Äthanol als auch in Eisessig blaßgelbes Azoxybenzol (identifiziert mit Hilfe von Schmp. und IR-Spektrum). Deshalb wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen: Umsetzung von Anilin mit 2.6-Dichlor-nitrosobenzol.

Aus 16.2 g Dichlor-anilin gewann man mit H_2O_2 in Eisessig (54 Stunden bei 20°) 16.0 g dimeres 2.6-Dichlor-nitrosobenzol [104] (91 %). Schmp. der farblosen Nadeln (nach Umlösen in CCl_4): 173 - 175° (Lit. 173 - 175° [104], aus Eisessig).
NMR (in Hexachlorbutadien, 120°, int. TMS):
Pseudo-Triplett bei τ 2.66, 2.73 und 2.81 (A_2B - System).

3.5 g (20 mMol) Dichlor-nitrosobenzol und 2.0 g (21.5 mMol) Anilin setzte man in 30 ml Eisessig um (27 Stunden bei 30°, dann Zusatz von weiteren 2.0 g Anilin, 14 Stunden bei 60°, 2 Stunden unter Rückfluß). Die Mischung wurde in Eiswasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet (Petroläther). Bei der chrom. Reinigung (Al-Oxid, 3 Teile Petroläther, 1 Teil Chloroform, sukzessive Steigerung des Chloroform-Anteils auf 75 %) trennte man eine rote (trans-2.6-Dichlor-azobenzol) und danach eine gelbe Substanz (cis-2.6-Dichlor-azobenzol) ab. Die rote Fraktion wurde noch zweimal chrom. gereinigt (Al-Oxid, 1. Chloroform, 2. Petroläther). Beidesmal blieb wieder ein Anteil an gelber Substanz zurück (nach IR mit dem gelben Stoff aus der Vortrennung identisch). Man erhielt 3.0 g (60 %) rotes 2.6-Dichlor-azobenzol, das sehr schlecht zur Kristallisation zu bringen ist. Schmp. 22 - 24° (keine Lit.-Angaben). Bei Raumtemperatur und unter Lichteinwirkung wandelt sich die flüssige oder gelöste rote Substanz in die erwähnte gelbe um.

6.110 mg rote Subst., 12.920 mg CO_2, 1.740 mg H_2O
2.611 mg rote Subst., 0.266 ccm N_2 bei 26° und 729 Torr

$C_{12}H_8N_2Cl_2$ (250.1)	Ber.	C	57.40	H	3.21	N	11.17
	Gef.	C	57.71	H	3.19	N	11.16

IR (flüssig): intens. Banden bei 1563, 1494, 1449, 1430, 1147, 792, 777 (Sch.), 768, 730 und 687 cm^{-1}
(Lit.: IR in KBr mit stärkeren Absorptionen bei 1560, 1425, 1145, 790, 770, 764, 726 und 684 / cm [105]).

NMR (in CCl_4, 35°, int. TMS): H-2' und H-6' bei τ 1.95 - 2.15 (M), H-3', H-4' und H-5' bei τ 2.4 - 2.7 (M), darunter intensitätsschwache Teile des A_2B-Systems von H-3, H-4 und H-5, Hauptteil des A_2B-Systems bei τ 2.75, 2.85, 2.95, 3.03 und 3.12 (5 Singuletts, abnehmende Intensität in der angegebenen Reihenfolge).

(Lit.: NMR in $CDCl_3$, komplizierte Multipletts mit Zentren bei τ 2.00, 2.43 und 2.73 [105]).

Die Substanz, die sich aus der roten bildet und chrom. leicht abtrennbar ist, kristallisiert in gelborange gefärbten Prismen, schmilzt bei 112 - 113° und besitzt die gleiche Elementarzusammensetzung.

3.643 mg gelbe Subst., 7.697 mg CO_2, 1.030 mg H_2O
Gef. C 57.66 H 3.16

Das IR-Spektrum hat sein Aussehen völlig verändert:
IR (in KBr): intensive Banden bei 1436, 1419, 1095, 796, 777, 768, 758, 748 und 693 cm^{-1}.

Ein Vergleich der UV-Spektren der beiden Substanzen mit den UV-Spektren von cis- und trans-Azobenzol legt nahe, die rote Substanz mit dem niedrigen Schmp. als trans-2.6-Dichlor-azobenzol, die gelbe, höherschmelzende aber als das cis-Isomere anzusehen:

trans-AB [63]	rote Substanz	cis-AB [63]	gelbe Substanz
22 600 (450)	22 700 (480)	22 750 (1 260)	24 000 (830)
		28 850 (400)	
31 660 (22 900)	33 500 (12 300)	35 850 (4 740)	ca. 35 800 (5 700) (breit)
42 600 (10 300) (Schulter)	ca. 39 000 (ca. 7 000) (Schulter)	40 500 (11 900)	41 200 (7 900)
43 700 (14 900)	44 500 (16 000)		

Lage der Absorptionsmaxima (in cm^{-1}) und zugehörige Werte der molaren Extinktion (in L / Mol.cm) von cis- und trans-Azobenzol (gemessen in Cyclohexan) sowie der Stereo-Isomeren des 2.6-Dichlor-azobenzols (gemessen in Methylenchlorid).

Auch die Erscheinungen bei der Säulenchromatographie sind unter dem Gesichtspunkt, daß in Lösung beide stereoisomere 2.6-Dichlor-azobenzole vorliegen, ohne weiteres verständlich: ein Gemisch von cis- und trans-Azobenzol verhält sich ganz ähnlich [106].

VII.5. Komplexe des Typs Azo.$AuHal_3$

VII.5.a. Darstellung: $AuCl_3$ löst sich in organischen Lösungsmitteln nicht unzersetzt. Von denen, die als Reaktionsmedien für die Komplexbildung in Frage kommen, werden Diäthyläther und Essigester ziemlich rasch [17], Nitrobenzol langsam [70] und Kohlenstoffdisulfid [17, 107] am wenigsten von $AuCl_3$ angegriffen. Entsprechend dieser Reihe kann man Essigester und Äther am besten bei -40 bis -20° und CS_2 gut bei Raumtemperatur verwenden. Da Nitrobenzol bereits bei 5.3° erstarrt und sehr hoch siedet, ist es weniger geeignet.
Große Lösungsmittelmengen lassen sich vermeiden, wenn man die Reaktionspartner in Suspension umsetzt. Die Azoverbindung sollte je nach ihrer Löslichkeit in 5 - 20 % Überschuß eingesetzt werden.
Die Reaktion beginnt meist sofort, ihr Ende ist schwer zu bestimmen, da die meisten Komplexe ähnlich gefärbt sind wie das eingesetzte Goldhalogenid.
$AuBr_3$ ist in CS_2 fast unlöslich, reagiert aber in diesem Medium glatt mit Azoverbindungen.

VII.5.b. Reinigung: Das übliche Umkristallisieren kommt als Reinigungsverfahren für die Komplexe Azo.$AuHal_3$ (ebenso auch für die Salze Azo.$HAuHal_4$) wegen der geringen Löslichkeit und der Zersetzlichkeit in Lösung nicht in Betracht. Von unlöslichen Anteilen wie Gold oder AuCl kann man die Verbindungen durch eine Extraktion mit MC befreien. Apparativ ist hierfür nur Glas verwendbar, Zellstoffhülsen sind ungeeignet. Beim extraktiven Umlösen gelingt die Abtrennung einer kleinen Menge an verunreinigendem $HAuHal_4$-Salz vom Komplex sofort, wenn das Salz im Lösungsmittel nicht schlechter löslich ist als der Komplex, sonst müssen weitere Extraktionen angeschlossen werden. Bei kleinen Mengen (max. 1 g) kann das zeitraubende Extrahieren vorteilhaft durch Umfällen ersetzt werden, z.B.:
Man löst die Substanz in 100 ml MC, filtriert und setzt 50 ml CCl_4 zu, dann engt man langsam auf 20 - 50 ml ein (am bequemsten im Rotationsverdampfer). Aus der CCl_4-reichen Lösung kristallisiert der Komplex meist an der Glaswand aus (oft sehr verzögert!). Die Substanz kann durch Dekantieren von den gelösten Verunreinigungen getrennt werden.

Die Komplexe bewahrt man am besten in Präparatengläsern aus braunem Glas auf.

Die Schmelzpunkte der Substanzen sind zur Beurteilung der Reinheit von geringem Wert. Daher sind in den meisten Fällen C-, H- und N-Bestimmungen unumgänglich. Leider liefern die Verbrennungsanalysen durchweg keine brauchbaren Werte für den Goldgehalt. Er ist separat durch vorsichtiges Verglühen einer Probe zu bestimmen.

Eine Halogenbestimmung, die mit einer Goldbestimmung kombiniert werden kann, orientiert sich an einer Vorschrift von NEUGEBAUER [108], nach der nur am Metall gebundenes Halogen erfaßt wird. Die Goldverbindung wird in möglichst wenig THF oder Aceton gelöst, dann setzt man $NaBH_4$ zu. Ein großer Überschuß sollte vermieden werden. Das Boranat ist im organischen Medium fast unlöslich, daher beginnt die Reduktionsreaktion beim Umschwenken des Kolbens nur zögernd. Tropfenweise zugesetztes Methanol beschleunigt die Reaktion, nach dem Zutropfen von Wasser ist sie rasch beendet. Nach weiterer Wasserzugabe wird vorsichtig erwärmt, um das Lösungsmittel zu vertreiben. Schließlich werden die schwarzen Metallflocken auf einer Porzellanfritte gesammelt, gut mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat und die erste Waschlösung werden aufgefangen und mit konz. HNO_3 angesäuert. Durch den Säurezusatz wird noch vorhandenes Boranat zerstört. Die Halogenid-Ionen bestimmt man am besten durch potentiometrische Titration mit 0.1n $AgNO_3$.

VII.5.c. Lösungen der Komplexe: Die meisten Untersuchungsmethoden verwenden verdünnte Lösungen. Halogen-Kohlenwasserstoffe scheinen als Lösungsmittel der Komplexe für diese Zwecke fast universell brauchbar zu sein. UV-Spektren können stets in MC aufgenommen werden, da die erforderliche Konzentration der Substanz immer leicht erreicht wird, die Lösungen stabil sind und die Begrenzung des Meßbereichs auf Wellenzahlen unter 44000 cm^{-1} keinen großen Nachteil darstellt.

An der Größe der Molextinktion der ersten Bande des im Komplex eingebauten Azobenzols wird deutlich, wie weit der Komplex Azobenzol.$AuCl_3$ in anderen Lösungsmitteln dissoziiert ist:

Lösungsmittel	1. Bande	2. Bande
Methylenchlorid	25 000 (10 000)	ca. 30 500
Chloroform	ca. 25 000 (ca. 8 000)	30 700 (17 500)
1.4-Dioxan	24 000 (1 300)	31 400 (24 000)
Acetonitril	ca. 24 000 (ca. 700)	31 600 (23 000)
Äthanol	23 000 (700)	31 500 (19 000)

Tabelle 9: Absorption $\tilde{\nu}_{max}$ (in cm^{-1}) und molare Extinktion ε_{max} (in L / Mol.cm) zweier Banden des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$, gemessen in verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. Tab. 2, S. 38).

Für NMR-Messungen eignen sich neben MC auch 1.2-Dichlor-äthan und Nitrobenzol (oder die entsprechenden Deutero-Verbindungen), in manchen Fällen löst auch CS_2 gut. Obwohl die Lösungen der Komplexe meist kräftig gefärbt sind, ist ihre Konzentration nicht sehr hoch. Ein weiterer Grund dafür, daß die Spektren selten ohne große Verstärkung aufgenommen werden können, ist der geringe Gewichtsanteil des organischen Liganden in der Substanz (z.B. 38% bei Azobenzol.$AuCl_3$).
TMS ist gelegentlich als interner Standard nicht verwendbar, da es sofortige Zersetzung unter Schwarzfärbung der Lösung hervorrufen kann.
Eine gute Prüfung für die Reaktivität eines noch nicht verwendeten Lösungsmittels gegenüber den Komplexen besteht darin, zur Lösung von o-Azotoluol.$AuCl_3$ in MC einen Anteil der fraglichen Flüssigkeit zuzugeben und zu beobachten, wie rasch das Methyl-Singulett des freien o-Azotoluols wächst, während das gut abgesetzte Methyl-Dublett der gebundenen Azoverbindung abnimmt.
Die IR-Spektren der Komplexe (auch die der Salze Azo.$HAuHal_4$) können nicht an KBr-Preßlingen aufgenommen werden, da man dann das Spektrum der freien Azoverbindung neben dem der unzersetzten Substanz registriert. Bewährt hat sich die Methode, in Paraffin-Öl (Nujol), Hexachlorbutadien [12] oder Hostaflon zu messen. Diese Suspensionsmittel sind inert gegenüber den Komplexen und ergänzen sich vorteilhaft. Ihre Eigenabsorptionen überdekken jeweils einen anderen Teil des Spektrums, so daß alle Banden

der suspendierten Substanzen abgelesen werden können.
Auf Lösungsmittel, die bei der thermischen Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ (Abschnitt VII.8.) oder bei Molekulargewichtsbestimmungen (Abschnitt VI.) verwendbar sind, wird an anderer Stelle hingewiesen.

VII.5.d. Umsetzungen von Azoverbindungen mit Goldhalogeniden

Azomethan.$AuCl_3$: Nach der Gleichung

$$\text{Azomethan.}(CuCl)_2 \longrightarrow \text{Azomethan} + 2\ CuCl$$

läßt sich das Azomethan leicht freisetzen, wenn der Druck auf ca. 30 Torr erniedrigt und das Entwicklungsgefäß auf 120° erwärmt wird [97]. Es ist zu empfehlen, mittels einer Siedekapillare N_2 einzuleiten, um das Azomethan rascher in die Falle zu treiben, in der es bei -196° eingefroren wird.

606 mg (2.0 mMol) $AuCl_3$ werden bei -70° in 20 ml Äther aufgeschlämmt und gerührt, in 10 ml kalten Äthers gelöstes Azomethan (ca. 4 mMol) wird zugegeben. Nach 30 Min. verdünnt man mit 20 ml Pentan, läßt den zitronengelben Niederschlag absitzen, filtriert (bei -40°), wäscht mit Pentan und trocknet 30 Min. bei 2 Torr und -40°. Der feinkristalline Komplex zersetzt sich oberhalb -10°, die Lösung in Nitrobenzol hält sich bei 20° überraschenderweise mehrere Stunden ohne sichtbare Zersetzung (NMR-spektroskopische Kontrolle).

UV: s. Tab. 5, S. 41 NMR: s. Abschnitt V.1.a.

4.680 mg Subst., 1.250 mg CO_2, 0.740 mg H_2O, 2.750 mg Asche
5.889 mg Subst., 0.430 ccm N_2 bei 27° und 715 Torr

$C_2H_6N_2AuCl_3$ (361.4) Ber. C 6.65 H 1.66 N 7.76
Gef. C 6.99 H 1.70 N 7.81

Azobenzol.$AuCl_3$: Azobenzol (AB) läßt sich in Äther bei -20°, in CS_2 bei 20° oder wie folgt in Essigester mit $AuCl_3$ umsetzen. 910 mg (3.0 mMol) $AuCl_3$ löst man bei 20° rasch in 10 ml Ester. Diese Lösung gibt man sofort zur Lösung von 505 mg (3.0 mMol) AB in 20 ml Ester. Die klare rote Mischlösung trübt sich nach 1 Min., das Produkt kristallisiert aus. Nach 15 Min. saugt man ab: 1.230 mg dunkelrote Prismen (86 %). Gut löslich in MC und Nitrobenzol. Verhalten beim Erhitzen (beobachtet unter dem Mikroskop): bei 176° Schmelzen unter geringer Gasentwicklung (HCl)

zu einer roten Flüssigkeit, aus der gelbe Nadeln kristallisieren, die sich bis 210° unter Zurücklassung eines nadelförmigen Goldgerüsts verflüchtigen.

6.200 mg Subst., 6.808 mg CO_2, 1.190 mg H_2O, 2.753 mg Asche
6.476 mg Subst., 0.196 ccm N_2 bei 26° und 716 Torr

$C_{12}H_{10}N_2AuCl_3$ (485.5) Ber. C 29.68 H 2.08 N 5.77
Gef. C 29.97 H 2.15 N 6.06

Der Komplex kristallisiert rein aus, da das als Nebenprodukt gebildete Salz AB.$HAuCl_4$ im Ester gut löslich ist (vgl. S. 77). Dreimaliges Umfällen aus MC und CCl_4 hebt den Umwandlungspunkt auf 180 - 181° an, Zers. bei 220°.

6.182 mg Subst., 6.734 mg CO_2, 1.160 mg H_2O, 2.342 mg Asche
3.611 mg Subst., 0.208 ccm N_2 bei 26° und 722 Torr
63.13 mg Subst., 25.47 mg Au und 13.715 mg Cl

$C_{12}H_{10}N_2AuCl_3$ Ber. C 29.68 H 2.08 N 5.77 Au 40.57 Cl 21.90
Gef. 29.73 2.10 6.12 40.35 21.72

NMR (in d_2-MC, 35°, 100 MHz, MC als int. Standard):
2 H zentriert bei -283 Hz (M), ca. τ 1.8
2 H zentriert bei -263 Hz (M), ca. τ 2.04
6 H zentriert bei -230 Hz (M), ca. τ 2.37

UV (in MC): s. Tab. 6, S. 42

Mößbauer-Spektrum [57]: isomer shift = (1.32 ± 0.03) mm/s
quadrupole splitting = (1.94 ± 0.06) mm/s

Azobenzol.$AuBr_3$: Zu 1.2 g (6.6 mMol) AB und 1.0 g (5.1 mMol) Au wurden 4.5 g (10.4 mMol) in 30 ml CCl_4 gelöstes und mit Molekularsieb (3 Å) gut getrocknetes Brom gegeben. Diese Mischung wurde 8 Wochen gut geschüttelt. Der braunrote Niederschlag wurde auf einer G 3 - Glasfritte gesammelt, mit CCl_4 gewaschen und mit 30 ml MC extrahiert. Man erhielt 2.5 g Komplex (81 %), schwer löslich in MC. Schmp. 177° (ab 160° Zers.).

7.996 mg Subst., 8.799 mg CO_2, 1.140 mg H_2O, 2.134 mg Asche
6.987 mg Subst., 0.284 ccm N_2 bei 25° und 717 Torr

$C_{12}H_{10}N_2AuBr_3$ (616.9) Ber. C 23.29 H 1.63 N 4.53
Gef. C 23.29 H 1.60 N 4.39

UV (in MC): s. Tab. 6, S. 42

o-Azotoluol.$AuCl_3$: 500 mg (1.43 mMol) der Azoverbindung lösen sich in 5 ml Äther, die Lösung von 303 mg (1.0 mMol) $AuCl_3$ in 20 ml Äther (-30°) wird über eine Glasfritte rasch zugegeben. Nach 15 Min. isoliert man 360 mg feine rotbraune Kristalle (70 %). Schmp. 126 - 132° (Zers.).

6.476 mg Subst., 7.766 mg CO_2, 1.580 mg H_2O, 2.533 mg Asche
3.326 mg Subst., 0.162 ccm N_2 bei 26° und 720 Torr

$C_{14}H_{14}N_2AuCl_3$ (513.6) Ber. C 32.74 H 2.75 N 5.45 Au 38.35
Gef. 32.72 2.73 5.26 39.11

UV (in MC): 25 000 cm^{-1} (3 800 L / Mol.cm)
31 000 cm^{-1} (6 800 L / Mol.cm)

NMR (in d_5-Nitrobenzol, 35°, int. TMS): 2 H bei τ 1.51 - 1.77 (M), 6 H mit Zentrum bei τ 2.50 (M), 6 H bei τ 7.50 (S), 7.60 (S).

Die Mutterlauge wird mit 20 ml CCl_4 versetzt und stark eingeengt. Man gewinnt 100 mg hellrotes Pulver. Nach den Analysendaten liegt das Salz o-Azotoluol.$HAuCl_4$ vor (50 %, bezogen auf das eingesetzte $AuCl_3$). Schmp. 147 - 150°(Zers.).

5.681 mg Subst., 6.346 mg CO_2, 1.420 mg H_2O, 2.057 mg Asche
3.288 mg Subst., 0.152 ccm N_2 bei 24° und 722 Torr

$C_{14}H_{15}N_2AuCl_4$ (550.1) Ber. C 30.57 H 2.75 N 5.09 Au 35.81
Gef. 30.48 2.80 5.04 36.21

UV (in MC): 22 200 cm^{-1} (4 900 L / Mol.cm)
30 700 cm^{-1} (8 000 L / Mol.cm)

NMR (in d_5-Nitrobenzol, 35°, int. TMS):
2 H bei τ 1.54 - 1.65 (M), 6 H bei τ 2.26 - 2.37 (M),
6 H bei τ 7.10 (S).

m-Azotoluol.$AuCl_3$: 606 mg (2.0 mMol) $AuCl_3$ werden in 20 ml Äther bei -40° mit 440 mg (2.1 mMol) m-Azotoluol umgesetzt und dabei langsam auf 20° erwärmt. Nach insgesamt 45 Min. isoliert man 820 mg rotes Pulver (80 %). Nach Umfällen aus MC und CCl_4 liegt der Schmp. bei 155 - 157° (Zers. ab 163°).

7.649 mg Subst., 9.100 mg CO_2, 1.850 mg H_2O, 2.938 mg Asche
3.710 mg Subst., 0.180 ccm N_2 bei 24° und 719 Torr
24.37 mg Subst., 9.30 mg Gold

$C_{14}H_{14}N_2AuCl_3$ Gef. C 32.47 H 2.71 N 5.27 Au 38.41, 38.16

NMR (in MC, 35°, int. TMS):
8 H bei τ 1.64 - 2.50 (M), 6 H bei τ 7.44 (S).

Beim Einengen der Mutterlauge kristallisieren 150 mg des Salzes m-Azotoluol.$HAuCl_4$ (14 %, berechnet auf eingesetztes $AuCl_3$). Schmp. 160 - 172° (Zers.).

5.092 mg Subst., 5.668 mg CO_2, 1.230 mg H_2O, 1.822 mg Asche
4.002 mg Subst., 0.192 ccm N_2 bei 24° und 721 Torr
23.02 mg Subst., 8.175 mg Gold

$C_{14}H_{15}N_2AuCl_4$ Gef. C 30.38 H 2.70 N 5.23 Au 35.78, 35.51

NMR (in MC, 35°, int. TMS):
4 H bei τ 1.65 - 1.85 (M), 4 H bei τ 2.13 - 2.36 (M),
6 H bei τ 7.42 (S).

p-Azotoluol.$AuCl_3$: Die Umsetzung verläuft gut in Äther sowie in CS_2 bei -20°. Der Komplex ist recht gut löslich in MC, in Äther und in CS_2 (beim langsamen Abkühlen der CS_2-Lösung kristallisieren bis zu 2 mm lange rotbraune Stäbchen aus). Schmp. 154 - 155° (Zers.). Während des Erhitzens sublimiert ein farbloser Stoff (ab 110°).

5.006 mg Subst., 5.000 mg CO_2, 1.240 mg H_2O, 2.107 mg Asche
3.173 mg Subst., 0.167 ccm N_2 bei 26° und 713 Torr

$C_{14}H_{14}N_2AuCl_3$ (513.6) Gef. C 32.71 H 2.77 N 5.63

NMR (in MC, 35°, int. TMS): s. Abb. 15 (vgl. Abb. 9, S. 34)
8 H in 2 A_2B_2-Systemen (J = 8.5 Hz) mit Zentren bei
τ 1.74, 1.83, 2.40 und 2.52,
6 H bei τ 7.49 (S).

UV (in MC): s. Tab. 6, S. 42

Führt man die Reaktion von je 1 Mol p-Azotoluol und $AuCl_3$ in Essigester bei -20°, so fällt nach 1 Stunde auf Zusatz von Pentan ein braunes Öl aus. Intensives Waschen mit Pentan führt zur Kristallisation: 350 mg rotbraune, grobe, längliche Kristalle mit Schmp. bei 150 - 152° (64 %, bezogen auf das eingesetzte $AuCl_3$). Die Werte der Verbrennungsanalyse erlauben die Identifizierung der Substanz als Salz p-Azotoluol.$HAuCl_4$.

4.300 mg Subst., 4.695 mg CO_2, 1.160 mg H_2O, 1.665 mg Asche
2.802 mg Subst., 0.137 ccm N_2 bei 26° und 713 Torr

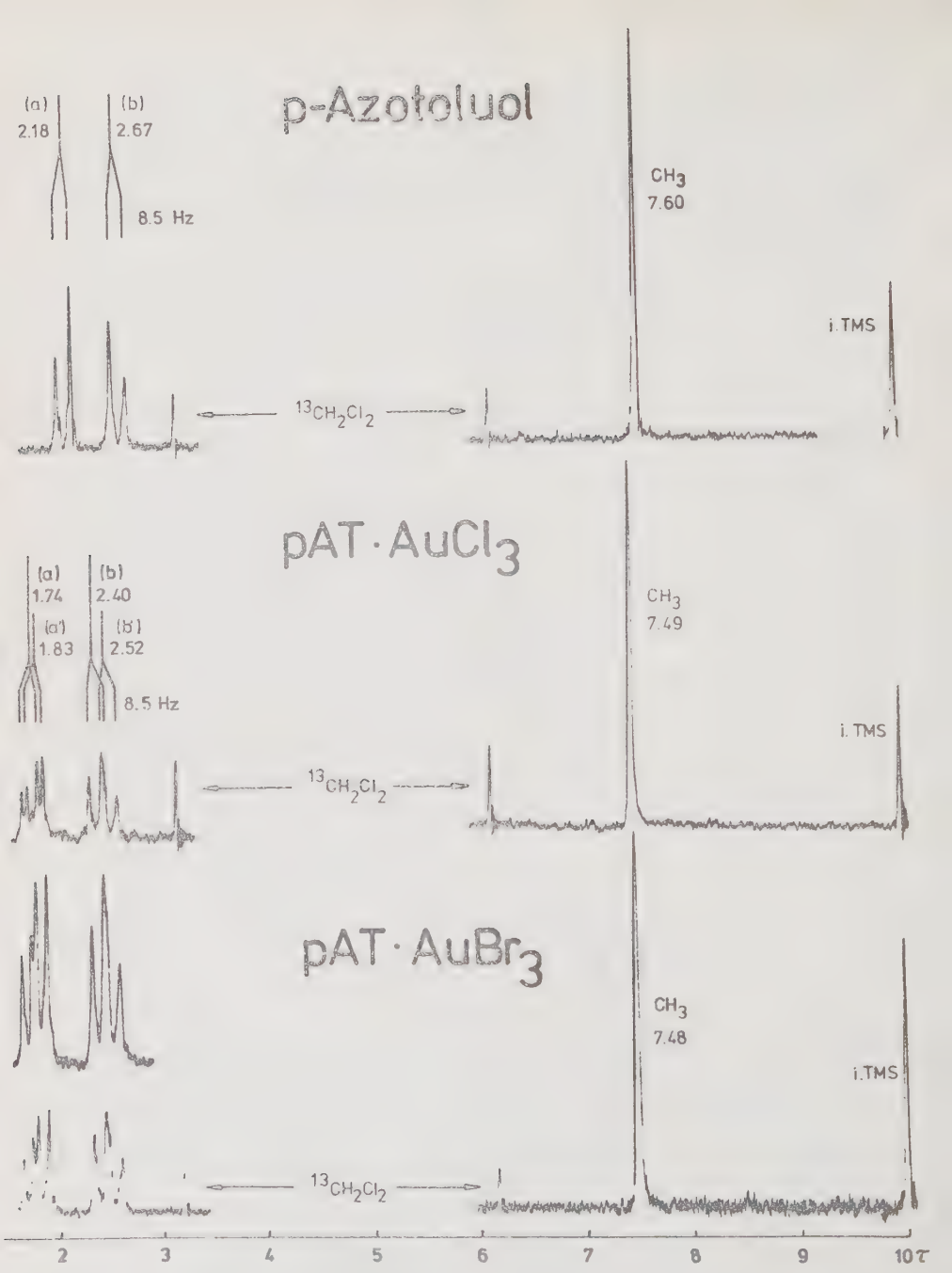


Abb. 15: NMR-Spektren von p-Azotoluol und zwei seiner Komplexe (60 MHz; in CH_2Cl_2, 35°; Signal-Zuordnung entsprechend Abb. 8, S. 33).

$C_{14}H_{15}N_2AuCl_4$ (550.1) Gef. C 29.80 H 3.02 N 5.23

NMR (in MC, 35°, int. TMS): (vgl. Abb. 9, S. 34)
8 H bei τ 1.72 und 2.40 (A_2B_2, J = 8.5 Hz),
6 H bei τ 7.42 (S).

UV (in MC): 21 800 cm^{-1} (24 000 L / Mol.cm)
30 600 cm^{-1} (12 000 L / Mol.cm) $n \rightarrow \pi^*$?
43 300 cm^{-1} (36 000 L / Mol.cm)

p-Azotoluol.$AuBr_3$: 210 mg (1.5 mMol) p-Azotoluol und 437 mg 86proz. $AuBr_3$ (0.86 mMol) setzt man in 50 ml CS_2 bei 20° um. Nach 1 Min. filtriert man den geringen Goldrückstand (schwarzes Pulver) ab und engt die klare dunkelrote Lösung auf 25 ml ein. Nach 1 Stunde werden 420 mg rotbraune Kristallkörner abgesaugt, mit CS_2 und Pentan gewaschen und bei 20° getrocknet (30 Min. bei 1 Torr). Ausbeute 75 %. Schmp. 156° (Zers.).

10.111 mg Subst., 9.693 mg CO_2, 2.040 mg H_2O, 2.051 mg Asche
4.547 mg Subst., 0.176 ccm N_2 bei 23° und 723 Torr
101.58 mg Subst., 30.55 mg Gold

$C_{14}H_{14}N_2AuBr_3$ (647.0) Ber. C 25.99 H 2.18 N 4.33 Au 30.44
Gef. 26.16 2.26 4.24 30.08

NMR (in MC, 35°, int. TMS): s. Abb. 15
8 H in 2 A_2B_2-Systemen (J = 8.5 Hz) mit Zentren bei
τ 1.79, 1.84, 1.42 und 2.13,
6 H bei τ 7.48 (S).

UV (in MC): s. Tab. 6, S. 42

Läßt man p-Azotoluol und $AuBr_3$ in Äthylester reagieren, so fallen aus der nach 2 Stunden filtrierten dunkelroten Lösung auf Zugabe von Pentan braune Kristalle mit Schmp. 171° aus, die aus dem Salz p-Azotoluol.$HAuBr_4$ bestehen. Der Schmp. steigt nach Umlösen in Essigester auf 174° (Zers.) an. Schwer löslich in MC.

4.896 mg Subst., 4.272 mg CO_2, 0.966 mg H_2O, 1.308 mg Asche
5.358 mg Subst., 0.181 ccm N_2 bei 24° und 715 Torr

$C_{14}H_{15}N_2AuBr_4$ (727.9) Ber. C 23.10 H 2.08 N 3.85 Au 27.06
Gef. 23.80 2.19 3.57 26.70

NMR (in d_5-Nitrobenzol, 35°, int. TMS): 6 H bei τ 7.44 (S),
8 H bei τ 1.62 und 2.32 (A_2B_2-System, J = 8.5 Hz).

UV (in MC): 21 800 cm^{-1} (22 000 L / Mol.cm)
30 000 cm^{-1} (13 500 L / Mol.cm)

o-Azoanisol.$AuCl_3$: Die Umsetzung von o-Azoanisol mit $AuCl_3$ in Äther bei -60° verläuft so langsam, daß nach 5 Stunden ein Produkt abfiltriert werden kann, das auf 5 Azomoleküle 1 $AuCl_3$ enthält. Ausdehnung der Reaktionszeit führt wie auch Erhöhung der Temperatur zur Bildung des Salzes o-Azoanisol.$HAuCl_4$ mit Schmp. 170 - 177° (Zers.). Die Ausbeute liegt zwischen 50 und 60 % (auf eingesetztes $AuCl_3$ bezogen).

6.386 mg Subst., 6.643 mg CO_2, 1.450 mg H_2O, 2.440 mg Asche
5.316 mg Subst., 0.241 ccm N_2 bei 26° und 719 Torr

$C_{14}H_{15}N_2AuCl_4O_2$ (582.1) Ber. C 28.89 H 2.60 N 4.81
Gef. C 28.39 H 2.54 N 4.89

p-Azoanisol.$AuCl_3$: 650 mg (2.14 mMol) $AuCl_3$ und 550 mg (2.31 mMol) p-Azoanisol werden bei -70° in 40 ml Äther vereinigt und unter gutem Rühren langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach 5 Stunden saugt man 1010 mg dunkelbraunes Pulver ab (87 %). Angeschlossen werden 2 Reinigungen durch Umfällen in MC und CCl_4. Schmp. 160 - 167° (Zers.).

6.502 mg Subst., 7.242 mg CO_2, 1.490 mg H_2O, 2.332 mg Asche
4.540 mg Subst., 0.210 ccm N_2 bei 24° und 719 Torr

$C_{14}H_{14}N_2AuCl_3O_2$ (545.6) Ber. C 30.82 H 2.59 N 5.13 Au 36.10
Gef. 30.40 2.56 5.03 35.87

NMR (in MC, 35°, int. TMS): s. Abb. 16
8 H in 2 A_2B_2-Systemen (J = 9.0 Hz) mit Zentren bei
τ 1.63, 1.70, 2.73 und 2.87,
3 H bei τ 6.01 (S), 3 H bei τ 6.06 (S).

4.4'-Dichlor-azobenzol.$AuCl_3$: 605 mg (2.0 mMol) $AuCl_3$ werden bei -60° in Essigester gelöst, dann setzt man 500 mg (2.0 mMol) Azoverbindung zu. Die Mischung wird ohne weitere Kühlung gerührt, bis sie Raumtemp. angenommen hat. Man isoliert 1.0 g Komplex (90 %). Schmp. nach dem Umfällen: 237° (ab 190° färbt sich die Substanz dunkel). Schwer löslich in MC.

4.773 mg Subst., 4.405 mg CO_2, 0.600 mg H_2O, 1.640 mg Asche
5.404 mg Subst., 0.259 ccm N_2 bei 23° und 717 Torr

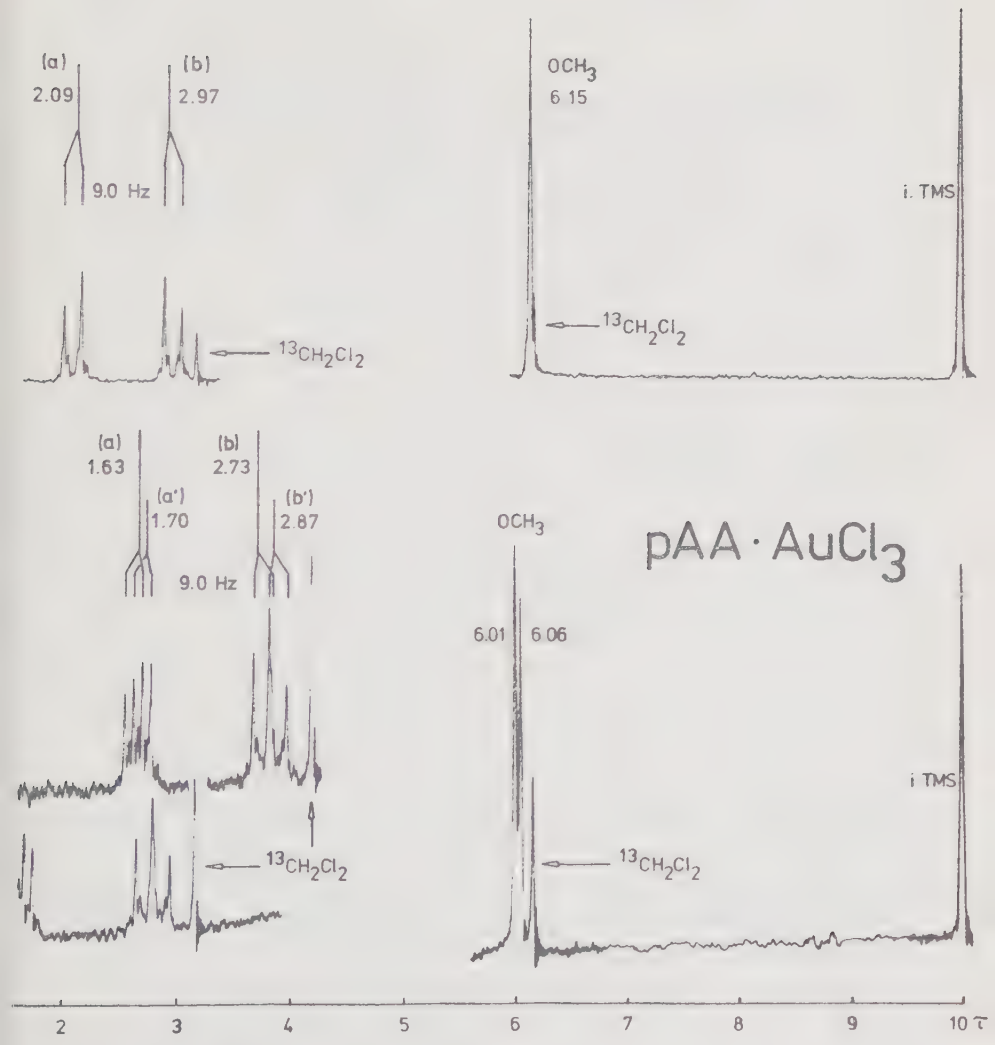


Abb. 16 : NMR-Spektren von p-Azoanisol (pAA) und seinem $AuCl_3$-Komplex (60 MHz ; in CH_2Cl_2, 35° ; für die Zuordnung der Signale gilt das Schema der Abb. 8, S. 33, sinngemäß)

$C_{12}H_8N_2AuCl_5$ (554.4) Ber. C 26.00 H 1.45 N 5.05 Au 35.53
Gef. 25.19 1.41 5.21 34.36

Die gefundenen Analysenwerte weisen auf eine geringe Verunreinigung durch das Salz 4.4'-Dichlor-azobenzol.$HAuCl_4$ hin.

Benzo(c)cinnolin.$AuCl_3$: 800 mg (2.65 mMol) $AuCl_3$ werden in 40 ml Äther bei -30° gelöst und sofort in die gesättigte ätherische Lösung von 620 mg (3.45 mMol) Benzocinnolin filtriert. Den feinkristallinen hellgelben Niederschlag saugt man ab, wäscht ihn mit Äther und Pentan und trocknet bei 2 Torr. Ausbeute: 1.1 g gelbes Pulver (86 %). Schmp. 216 - 220° (Zers.).

7.774 mg Subst., 8.690 mg CO_2, 1.180 mg H_2O, 3.262 mg Asche
3.528 mg Subst., 0.190 ccm N_2 bei 26° und 716 Torr

$C_{12}H_8N_2AuCl_3$ (483.5) Ber. C 29.81 H 1.67 N 5.79
Gef. C 30.50 H 1.70 N 5.79

1.1'-Azonaphthalin.$AuCl_3$: Je 1 mMol $AuCl_3$ und Azoverbindung löst man in Essigester bei -30°. Beim Vereinigen der Lösungen vertieft sich die Farbe, und rasche Kristallisation setzt ein. Eine Stunde später sind 470 mg schwarze, säulenförmige Kristalle mit goldenem Oberflächenglanz ausgefallen (81 %). Schmp. 136° (dunkelrote Flüssigkeit, keine Anzeichen für eine Zers.).

5.172 mg Subst., 7.640 mg CO_2, 1.150 mg H_2O, 1.880 mg Asche
8.489 mg Subst., 0.361 ccm N_2 bei 26° und 726 Torr

$C_{20}H_{14}N_2AuCl_3$ (585.6) Ber. C 41.02 H 2.41 N 4.78
Gef. C 40.31 H 2.49 N 4.63

1.1'-Azonaphthalin.$AuBr_3$: Je 1 mMol Azoverbindung und $AuBr_3$ setzt man 3 Stunden in Essigester um. Durch Absaugen werden dann ca. 400 mg (ca. 50 %) des Salzes 1.1'-Azonaphthalin.$HAuBr_4$ als braunes Pulver isoliert. Schmp. 162° (Zers.). Umfällen in Essigester und Pentan erhöht den Schmp. auf 164 - 172°.

6.152 mg Subst., 6.867 mg CO_2, 1.140 mg H_2O, 1.672 mg Asche
6.490 mg Subst., 0.196 ccm N_2 bei 26° und 713 Torr

$C_{20}H_{15}N_2AuBr_4$ (800.0) Ber. C 30.03 H 1.89 N 3.50
Gef. C 30.46 H 2.07 N 3.23

Versuch zur Darstellung von Azobenzol.AuI_3: 400 mg (2.2 mMol) Azobenzol, 200 mg (0.6 mMol) AuI und ca. 1 g I_2 (ca. 4 mMol)

wurden in 20 ml Methylenchlorid 48 Stunden bei 20° gerührt. Nach dem Absaugen und Waschen ergab die Wägung, daß das AuI unverändert zurückgewonnen worden war. In der Lösung war kein Au nachweisbar.

VII.6. Komplexe des einwertigen Goldes

Versuch zur Darstellung von p-Azotoluol.AuCl: 500 mg (2.15 mMol) AuCl und 460 mg (2.20 mMol) p-Azotoluol wurden 1 Stunde bei Raumtemp. in MC gerührt. Die Lösung hatte sich rotbraun gefärbt (das entstandene p-Azotoluol.$AuCl_3$ wurde isoliert und identifiziert), und Gold hatte sich als Pulver abgeschieden. Man isolierte 294 mg Au (1.49 mMol, 69 %). Nach der Gleichung auf S. 2 sollten zwei Drittel des eingesetzten Goldes als Metall ausfallen.

Versuch zur Darstellung von p-Azotoluol.$AuClO_4$: In der Hoffnung, die Stabilität der Au(I)-Komplexe durch den Austausch von $Cl^{\ominus}$ gegen $ClO_4^{\ominus}$ wesentlich zu erhöhen, sollte $AgClO_4$ hergestellt und eingesetzt werden.

$AgClO_4$: Ag_2O wurde mit einem Unterschuß von 70proz. $HClO_4$ zwei Stunden auf 60° erwärmt. Die Filtration lieferte eine klare, farblose Lösung. Sie wurde mit Toluol ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase ließ sich durch Destillation mit Hilfe eines Wasserabscheiders trocknen.
Auf die Zugabe von Azobenzol zu dieser Lösung bildete sich rasch ein zitronengelber flockiger Niederschlag, der durch Einengen der Lösung vervollständigt wurde. Nach dem Absaugen und Auswaschen (Benzol, danach Petroläther) erhielt man ein gelbes Pulver mit der Zusammensetzung $Azobenzol_3(AgClO_4)_2$ [12]. Eigenschaften der stabilen Verbindung: Löslich in Aceton, schwer löslich in MC. Schmp. 150 - 170° (rote Flüssigkeit). Explodiert bei raschem Erhitzen. IR nicht in KBr möglich. (Keine Literaturangaben).

140.34 mg Subst., 32.45 mg Silber

$(C_{12}H_{10}N_2)_3(AgClO_4)_2$ (961.3) Ber. Ag 22.44
Gef. Ag 23.1

Die Umsetzung von $AgClO_4$ in Toluol-Lösung mit p-Azotoluol ergab eine analoge Verbindung; Schmp. 202 - 205° (Zers.). (Keine Literaturangaben).

Die Umsetzung von $(p\text{-Azotoluol})_3(AgClO_4)_2$ mit AuCl in MC bei -40° führte nicht zum gewünschten Komplex p-Azotoluol.$AuClO_4$. Auch hier trat Goldabscheidung auf. Eine definierte Verbindung wurde nicht gefaßt.

$(p\text{-Azotoluol.Au.P}\emptyset_3)^{\oplus}\ ClO_4^{\ominus}$: 310 mg (0.63 mMol) $\emptyset_3P.AuCl$ und 315 mg (0.30 mMol) des Ag-Komplexes $(p\text{-Azotoluol})_3(AgClO_4)_2$ werden bei -50° in 10 ml MC zur Reaktion gebracht. Nach 1 Stunde hat sich die Mischung auf Raumtemp. erwärmt. Die orange-gelbe, grünstichige Lösung wird vom farblosen AgCl abgetrennt und mit 50 ml Äther versetzt. 330 mg grüngelber Kristallkörner fallen aus (71 %). Die bei Raumtemp. stabile Substanz wird ab 120° braun, ab 160° schwarz und schmilzt bei 175°. IR in KBr möglich.

5.083 mg Subst., 9.261 mg CO_2, 1.710 mg H_2O
5.568 mg Subst., 0.180 ccm N_2 bei 25° und 727 Torr
28.41 mg Subst., 7.70 mg Gold

$C_{32}H_{29}N_2AuClO_4P$ (769.0)	Ber.	C 49.98	H 3.80	N 3.64	Au 25.61
	Gef.	49.72	3.76	3.54	27.10

NMR (in MC, 35°, int. TMS): s. Abb. 17
A_2B_2-System des p-Azotoluols mit Zentren bei τ 1.93 und τ 2.58 (J = 8.5 Hz), CH_3 bei τ 7.55 (S), $\emptyset_3P$ bei τ 2.42 (M).

UV: s. Tab. 6, S. 42, sowie Abb. 12, S. 43.

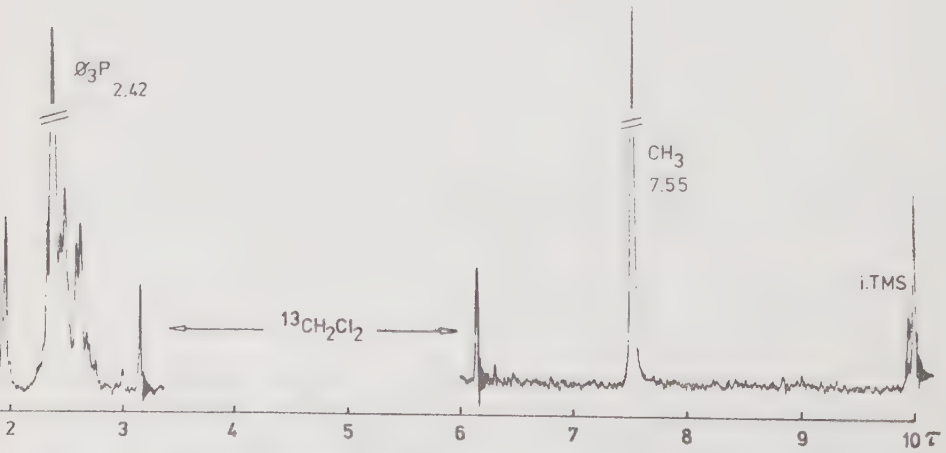


Abb. 17: NMR-Spektrum von $(p\text{-Azotoluol.Au.P}\emptyset_3)^{\oplus}\ ClO_4^{\ominus}$ (60 MHz; in CH_2Cl_2, 35°; vgl. Abb. 15, S. 70).

VII.7. Diazenium-Salze

VII.7.a. Salze des Typs Azo.$HAuHal_4$: Die folgenden Beispiele geben zwei einfache Wege an, die die im vorhergehenden als Nebenprodukte erhaltenen Verbindungen direkt darzustellen gestatten.

Azobenzol.$HAuCl_4$: 400 mg (2.03 mMol) Goldpulver werden in Äther suspendiert und durch Einleiten von Chlor in $HAuCl_4$ übergeführt (HCl bildet sich im Reaktionsgemisch). Man filtriert die gelbe Lösung durch eine G 3 - Fritte direkt in die Lösung des Azobenzols (400 mg, 2.2 mMol, in 5 ml CCl_4). Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus. 5 Min. später saugt man ab und wäscht mit CCl_4 und Pentan. Ausbeute: 645 mg gelbe Blättchen (60 %). Löslich in MC. Das Verhalten beim Erhitzen (beobachtet am Monoskop) deutet darauf hin, daß zunächst unter HCl-Verlust der Komplex Azobenzol.$AuCl_3$ entsteht (s. S. 66 f): Teilweise Verflüssigung bei 181 - 183°, anschließend erstarrt die Schmelze zu gelben Nadeln, die sich bei 219° zersetzen (Au-Abscheidung).

6.103 mg Subst., 6.153 mg CO_2, 1.140 mg H_2O, 2.456 mg Asche
3.522 mg Subst., 0.177 ccm N_2 bei 27° und 723 Torr

$C_{12}H_{11}N_2AuCl_4$ (522.0) Ber. C 27.61 H 2.12 N 5.37
Gef. C 27.51 H 2.09 N 5.44

UV (in MC): 23 300 cm^{-1} (18 000 L / Mol.cm)
31 500 cm^{-1} (14 500 L / Mol.cm) $n \rightarrow \pi^*$?
3. Bande über 43 000 cm^{-1}

p-Azotoluol.$HAuCl_4$: 550 mg (0.68 mMol) des Komplexes p-Azotoluol.$AuCl_3$ löst man in 20 ml MC (rotbraune Lösung). Beim Einleiten von trockenem HCl wird die Lösung gelb. Nach Zugabe von 20 ml CCl_4 engt man ein und saugt den gelben Niederschlag ab. 310 mg feine gelbe Nädelchen (56 %). Schmp. 160° (Zers.).

6.467 mg Subst., 7.240 mg CO_2, 1.620 mg H_2O, 2.386 mg Asche
2.986 mg Subst., 0.137 ccm N_2 bei 25° und 712 Torr
11.88 mg Subst., 4.20 mg Gold

$C_{14}H_{15}N_2AuCl_4$ (550.1) Ber. C 30.57 H 2.75 N 5.09 Au 35.81
Gef. 30.55 2.80 4.92 35.35

Die Herstellung des Salzes Azomethan.$HAuCl_4$ gelang nicht; nur rasche Zersetzung unter Au-Abscheidung wurde beobachtet. Daß

andere Säuren die Isomerisierung des Azomethans hervorrufen, worauf Spaltung zu Formaldehyd und Methylhydrazin folgt, ist schon recht lange bekannt [109].
Weitere Beispiele für Salze des Typs Azo.$HAuHal_4$: s. Abschnitt VII.5.d.

Die Reinigung der Salze kann (wie bei den Komplexen beschrieben) durch Umfällen in MC und CCl_4 erfolgen.
Bei Einwirkung von Wasser oder Alkoholen wird sofort die Azoverbindung freigesetzt.
Zur Aufnahme der IR-Spektren muß wie bei den Komplexen auf das Verreiben in KBr verzichtet werden; man verwendet gleichfalls Nujol, Hexachlorbutadien oder Hostaflon.

VII.7.b. N,N'-Diaryl-N-methyl-diazenium-perchlorat

Aryl = Phenyl: 960 mg (1.0 mMol) des Komplexes $(AB)_3(AgClO_4)_2$ und 1.5 g (10.6 mMol) CH_3I wurden bei 20° in MC umgesetzt. Nach wenigen Minuten begann bereits die Abscheidung von AgI. Nach 10 Stunden wurde abgesaugt, die tiefrote Lösung (Azobenzol, CH_3I) wurde verworfen, die festen gelben Niederschläge (AgI, Diazeniumsalz) wurden mit MC extraktiv getrennt. Während der Extraktion färbte sich die Lösung wieder intensiv rot (Zersetzung des Salzes). Nach dem Zusatz von CCl_4 zur Lösung kristallisierten 77 mg des gelben Produkts aus (13 %).
Schmp. [illegible]°. Verpufft beim raschen Erhitzen. Die Verbindung ist bei Raumtemp. nicht beständig, sie zersetzt sich in Gegenwart von Wasser oder Alkoholen rasch unter Freisetzung von Azobenzol. Unzersetzt löslich in Acetonitril (reichlich) oder Aceton (mäßig), unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, [illegible], Äther und CCl_4. Eine bessere Reinigungsmethode besteht im Umfällen in Aceton / Äther.

4.040 mg Subst., 7.818 mg CO_2, 1.740 mg H_2O
2.711 mg Subst., 0.216 ccm N_2 bei 24° und 727 Torr

$C_{13}H_{13}N_2ClO_4$ (296.7)	Ber.	C	52.62	H	4.42	N	9.44
	Gef.	C	52.81	H	4.82	N	8.76

NMR (in d_6-Aceton, 35°, int. TMS):
10 Phenyl-H bei τ 1.8 - 2.2 (M),
3 H bei τ 4.90 (S), N-CH_3 .

UV (in MC): 24 000 cm^{-1} (14 000 L / Mol.cm)
ca. 30 000 cm^{-1} (ca. 6 000 L / Mol.cm) } $n \rightarrow \pi^*$?
ca. 34 500 cm^{-1} (ca. 3 600 L / Mol.cm) }

UV (in Acetonitril): 24 900 cm^{-1} (11 000 L / Mol.cm)
30 500 cm^{-1} (7 000 L / Mol.cm) } $n \rightarrow \pi^*$?
ca. 34 500 cm^{-1} (ca. 5 000 L / Mol.cm) }
44 000 cm^{-1} (ca. 8 500 L / Mol.cm) Sch.

Aryl = 4-Methyl-phenyl: Man setzt 5.0 g (4.78 mMol) des Komplexes $(p\text{-Azotoluol})_3(AgClO_4)_2$ mit 2.0 g (14.1 mMol) CH_3I in 50 ml MC bei 20° um. Nach 16 Stunden werden die festen Produkte (AgI, Salz) abgetrennt und mit MC extrahiert. 1.4 g gelbe Kristallkörnchen (45 %) mit Schmp. 127° (Zers.). Das Produkt zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Grünfärbung. IR-Aufnahme in KBr möglich.

4.038 mg Subst., 8.124 mg CO_2, 1.900 mg H_2O
3.114 mg Subst., 0.238 ccm N_2 bei 24° und 720 Torr

$C_{15}H_{17}N_2ClO_4$ (324.6) ber. C 55.50 H 5.24 N 8.63
gef. C 54.91 H 5.27 N 8.32

Molekular-Gewicht (Mechrolab-Dampfdruckosmometer, 37°, Aceton, 2.199 mg Subst. / ml):
186 (die Substanz ist weitgehend dissoziiert).

NMR (in MC, 35°, int. TMS): (vgl. Abb. 2, S. 34)
2 A_2B_2-Systeme (J = 8.5 Hz) mit Zentren bei
τ 1.93, 2.10, 2.34 und 2.48,
Signale bei τ 5.25 (S), 7.43 (S) und 7.50 (S).

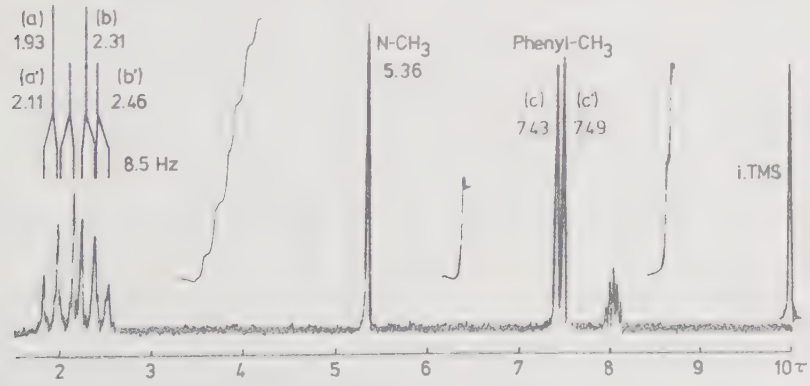


Abb. 18: NMR-Spektrum (60 MHz; in CD_3-CN, 35°) von N-Methyl-N,N'-di(4-methyl-phenyl)-chlorenium-perchlorat

NMR (in d_3-Acetonitril, 35°, int. TMS): s. Abb. 18, S. 79
8 H in 2 A_2B_2-Systemen (J = 8.5 Hz) mit Zentren bei
τ 1.93, 2.11, 2.31 und 2.46 (Phenyl-H),
3 H bei τ 5.36 (S, N-CH_3),
3 H bei τ 7.43 (S) und 3 H bei τ 7.49 (S) (Phenyl-CH_3).

UV (in MC): 22 800 cm^{-1} (21 900 L/Mol.cm)
ca. 29 000 cm^{-1} (ca. 5 000 L/Mol.cm) } $n \rightarrow \pi^*$?
33 600 cm^{-1} (4 100 L/Mol.cm) }

UV (in H_2SO_4): 22 800 cm^{-1} (22 700 L/Mol.cm)
ca. 29 000 cm^{-1} (ca. 4 000 L/Mol.cm), Schulter
33 700 cm^{-1} (3 300 L/Mol.cm)
ca. 43 000 cm^{-1} (5 300 L/Mol.cm), breit

Der Vergleich beider UV-Spektren lehrt, daß das Diazeniumsalz in der stark sauren Lösung weder rasche Zersetzung erleidet noch ein weiteres Proton anlagert.

VII.8. Thermische Zersetzung des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$

VII.8.a. Analytische Fragen: In einer Reihe von Versuchen wurde jeweils eine kleine Menge des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$ in der 5- bis 10-fachen Menge 1.2.4.5-Tetrachlorbenzols (T.) suspendiert und durch Steigerung der Temperatur auf 170 - 210° zersetzt.
Das unpolare T. mit dem Schmp. 139° und dem Siedepunkt bei 243 - 244° [98a)] wurde als Reaktionsmedium ausgewählt, da es neben seiner Unpolarität den Vorteil eines hohen Siedepunktes bot und vor allem Reaktionsträgheit gegen Au(III) erwarten ließ, wie bereits KHARASCH und ISBELL [7c)] vermuteten. Ein weiterer Vorteil besteht darin, die Reaktionsprodukte durch Umkristallisieren leicht von der farblosen, schwerlöslichen Halogenverbindung abtrennen und auf diese Weise stark anreichern zu können. Nachteilig ist die Neigung des T. zur Sublimation.

T. und Azobenzol.$AuCl_3$ (Az.$AuCl_3$) wurden zusammen in ein enges Reaktionsgefäß gebracht, mit Hilfe eines Ölbades erhitzt und durch einen Magnetrührer ständig gut gemischt. Vor Beginn des Aufheizens spülte man das Gefäß gründlich mit Stickstoff, auch während der Reaktion wurde ein schwacher N_2-Strom durchgeleitet, um das gebildete HCl-Gas aus dem Gefäß zu entfernen. Den aus-

tretenden Stickstoff leitete man in eine alkalische Lösung ein, um die Salzsäure binden und mengenmäßig bestimmen zu können.

Der Komplex löste sich in T. nur schlecht, der größere Anteil blieb suspendiert, d.h. es handelte sich um eine heterogene Reaktion. Das Einsetzen der Reaktion konnte man oft am Trübwerden der roten Lösung sowie der Abscheidung eines Goldspiegels an der Wand bemerken. Mit der weiteren Zersetzung schied sich das Gold überwiegend in Flocken ab, die durch das Rühren zu kleinen Kugeln zusammenhackten und unzersetzten Komplex einschlossen. Ein gut erkennbares Kriterium für das Ende der Reaktion war nicht ausfindig zu machen, in der Regel ist die Reaktion nach 2 Stunden bei 210° beendet. Die Vollständigkeit der Zersetzung kann durch Sammeln des Goldes und Auswiegen nachgeprüft werden. Bei allen Ansätzen entstanden kleine Mengen eines (auch in Königswasser) unlöslichen schwarzen Produkts, woraus zu schließen ist, daß die Reaktion teilweise über die Stufe der chlorierten Azobenzole hinaus zu weiteren Oxidationsprodukten führt.

Das Gemisch der entstandenen chlorierten Azobenzole kann mit Hilfe der Gaschromatographie sowohl qualitativ als auch quantitativ weitgehend, jedoch nicht vollständig aufgetrennt werden. Kristallisation oder Destillation sowie andere Trennverfahren, die eine präparative Separierung der verschiedenen Bestandteile eines Gemisches zum Ziel haben (z.B. Säulenchromatographie), erwiesen sich als ungeeignet. Von ähnlichen Erfahrungen berichten HAMON, LEWIS und MAYFIELD [94, 103].

Unter der Annahme, daß die Chlorierung in meta-Stellung des Azobenzols praktisch zu vernachlässigen sei, waren in o- und p-Stellung substituierte Mono- und Dichlor-azobenzole zu erwarten. Diese Verbindungen wie auch 3-Chlor-azobenzol wurden hergestellt und gaschromatographisch untersucht. Unter den "GC-Standard-bedingungen" dieser Arbeit (80cm-Säule mit Silikonöl XE 60, H_2 als Trägergas, 160°, 0.75 kg / cm^2) wurden für die erwähnten Chlorazobenzole, außerdem noch Azobenzol und Tetrachlorbenzol, die folgenden Retentionszeiten gemessen:

1.2.4.5 - Tetrachlorbenzol	ca.	30 Sek.
Azobenzol		2 Min. 55 Sek.
4-Chlor-azobenzol		5 Min. 50 Sek.
3-Chlor-azobenzol		6 Min.

2-Chlor-azobenzol	ca. 7 Min.
2.4-Dichlor-azobenzol	10 Min. 45 Sek.
2.6-Dichlor-azobenzol	ca. 11 Min.
4.4'-Dichlor-azobenzol	ca. 11 Min.
2.4'-Dichlor-azobenzol	13 Min. 40 Sek.
2.2'-Dichlor-azobenzol	16 Min. 15 Sek.

Aus den angegebenen Retentionszeiten ist abzuleiten, daß Gemische von 3- und 4-Chlor-azobenzol sowie von 2.4-, 2.6- und 4.4'-Dichlor-azobenzol untrennbar sein würden, und leider haben sich keine Bedingungen finden lassen, unter denen diese Substanzen getrennt werden konnten. Bei größerer Säulenlänge (z.B. 1,5 m, XE 60) verlängern sich die Ret.-Zeiten etwa auf das Doppelte, ohne daß eine zusätzliche Trennwirkung zu bemerken wäre. Andere Säulenfüllungen haben sich als ungeeignet erwiesen.
Ob 2.4-, 2.6- oder 4.4'-Dichlor-azobenzol oder ein Gemisch von ihnen dem GC-Peak eines Produktgemisches bei ca. 11 Min. zuzuordnen sei, ist nicht festzulegen. Wie bereits aus Abschnitt IV.3. hervorgeht, ist die Anwesenheit von 4.4'-Dichlor-azobenzol mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen, auch die Bildung von 2.6-Dichlor-azobenzol bei der Versuchsführung erscheint unwahrscheinlich. Eine exakte Entscheidung (insbesondere auch im Hinblick auf Produkte, die durch Chlorierung in meta-Stellung entstanden sind) kann nur die präparative Gaschromatographie ermöglichen, wenn wenige Milligramm der zu den einzelnen Peaks zugehörigen Substanzen aufgefangen und infrarot-spektroskopisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft werden. Über höherchlorierte Azobenzole mit mehr als 2 Chloratomen gestatten diese Versuche keine Aussage.

Zur quantitativen Erfassung der Peakflächen hat sich die Methode von CONDAL-BOSCH [140] bewährt. Sie war am besten geeignet, die meist flachen und sich teilweise überschneidenden Peaks getrennt zu integrieren. Dennoch sind die Ergebnisse aus mehreren Gründen nicht in allen Bereichen zuverlässig: Die absoluten Mengen von Azobenzol, mono-, di- und noch höher chlorierten Azobenzolen im Produktgemisch einer Reaktion nehmen im allgemeinen in der angegebenen Reihenfolge ab, erscheinen aber in derselben Reihenfolge am Säulenausgang. Da die Halbwertsbreiten der Peaks linear von den Retentionszeiten abhängen, sind die Peaks der Hauptprodukte (z.B. 2- und 4-Chlor-azobenzol) schlank und gut voneinander abgesetzt, die der Nebenprodukte (z.B. der di- und tri-chlo-

rierten Azobenzole) flach, breit und meist nicht mehr voneinander getrennt. Die Integration ist dann entsprechend unsicher. Zum zweiten: Die Festlegung der Grundlinie ist bei schlanken Peaks nicht schwer zu treffen, und Fehler fallen nicht sehr ins Gewicht. Das gilt nicht mehr für breite, flache Peaks, deren Flächeninhalte, je nach Wahl der Grundlinie, beträchtliche Unsicherheiten enthalten. Ein Vorversuch mit einem Gemisch von 1 Teil 2- und 3 Teilen 4-Chlor-azobenzol, also dicht nacheinander durch die Säule wandernder Substanzen, wovon die später austretende Verbindung im Unterschuß vorlag, zeigte, daß die kleinere Fläche leicht um 10 - 20 % zu groß ermittelt werden kann; das umgekehrte Verhältnis läßt sich korrekt bestimmen. Das Einspritzen einer konzentrierteren Analysenlösung schafft in Bezug auf die schlechte Integrierbarkeit der Peakflächen von Nebenprodukten nur geringe Abhilfe, da mit einer Steigerung der Peakhöhen auch ein Zuwachs der Breite einhergeht, was wieder zu verstärkter Überlappung der Flächen führt. (Abgesehen davon ist die Erhöhung der eingespritzten Substanzmengen nur begrenzt möglich, wenn man nicht die Trennsäule überlasten und die Wärmeleitfähigkeitszelle im Detektor empfindlich stören will).

VII.8.b. Zersetzungsreaktionen

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$, mit Versuchen, das Produktgemisch präparativ aufzutrennen:

Eingesetzt wurden 2.90 g (5.97 mMol) Azobenzol.$AuCl_3$ und 9.33 g (43.3 mMol) Tetrachlorbenzol. Beim Erhitzen schmolz das T., der Komplex löste sich beim Rühren nur teilweise auf. Nach 3 Stunden bei 185 - 190° wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes abgekühlt, zerkleinert und quantitativ in eine G 4 - Glasfritte überführt. Danach trennte man die Produkte extraktiv. (Eine Kontrolle der einzelnen Trennschritte ist möglich, wenn die Fritte nach jeder Trennoperation getrocknet und gewogen wird).

1. Extraktion mit Pentan: Die aromatischen Verbindungen lösen sich.
2. Auswaschen mit Methylenchlorid, um die in Pentan unlöslichen Produkte herauszulösen (z.B. unzersetzten Komplex oder gebildetes Salz Azo.$HAuHal_4$; gute Kontrollmöglichkeit für den quantitativen Umsatz).

3. ausziehen mit Königswasser (Auflösen von AuCl und Au, aus der Gewichtsdifferenz ist ebenfalls auf den quantitativen Umsatz zu schließen).

In der dritte blieben 10 mg einer dreckigen schwarzen Substanz ungelöst zurück, die ca. 37.5 % C, 1.5 % H, 6.5 % N und 17.3 % nicht verbrennbare Rückstände (kein Gold) enthielt. Mit dem Königswasser wurden 1170 mg Au gelöst (5.95 mMol). In der vorgelegten KOH-Lösung wies man 6.9 mMol $Cl^{\ominus}$ nach (potentiometrische Titration).

In der orangefarbenen Lösung der organischen Fraktion ersetzte man das Pentan durch Methanol. Die Hauptmenge des in Methanol schwer löslichen T. wurde abgetrennt. Zuletzt entfernte man das Methanol, gab das zurückbleibende rote Öl auf eine Säule von Al-Oxid (Woelm, Akt.-Stufe IV) und eluierte mit Petroläther. Eine qualitative Auftrennung deutete sich an, da die breite rote Zone in der Säule am Ende gelborange wurde. Aus den Vorläufen mehrerer aufeinander folgender Trennungen konnten schließlich ca. 30 mg einer orangeroten Substanz isoliert werden, die bei 60 - 78° schmolz und diesen Schmelzbereich nach jedem weiteren Säulendurchgang sowie auch nach Umlösen in verschiedenen Lösungsmitteln beibehielt. Die Werte der Verbrennungsanalyse liegen nahe bei denen, die einem 1 : 1 - Gemisch von mono- und di-chloriertem Azobenzol zukommen ($C_{12}H_9N_2Cl$ und $C_{12}H_8N_2Cl_2$).

3.353 mg Subst., 7.547 mg CO_2, 1.110 mg H_2O
2.990 mg Subst., 0.320 ccm N_2 bei 23° und 720 Torr

$C_{24}H_{17}N_4Cl_3$ (466.8)	Ber.	C	61.62	H	3.66	N	11.98	Cl	22.74
	Gef.		61.43		3.70		11.69		22.57

Ein zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommenes Gaschromatogramm dieser Substanz zeigte, daß eine Mischung aus 2-Chlor-, 2.2'- und 2.4'-Dichlor-azobenzol und einem kleinen Anteil T. vorlag. Das Verhältnis der mono- und dichlorierten Moleküle betrug ca. 5 - 6 zu 5.

Aus mehreren Nachlauf-Fraktionen erhielt man ein rotes Öl, das nach IR-Spektrum hauptsächlich aus 2-Chlor-azobenzol bestand. In keiner der mittels IR überprüften anderen Fraktionen gab es Hinweise auf 4-Chlor-azobenzol.

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ in Tetrachlorbenzol:
Eingesetzt wurden 225 mg (0.46 mMol) des Komplexes und 688 mg

(31.9 mMol) T. Die Aufarbeitung ergab 256 mg orangerotes Substanzgemisch (in Petroläther löslich) und 92 mg (0.47 mMol) Au (in Königswasser löslich).
Man bestimmte durch Gaschromatographie: 150 mg T. in 256 mg Gemisch. Die restliche Substanz teilt sich etwa wie folgt auf: 1 % Azobenzol, 62 % 2-Chlor-Azobenzol, 35 % Dichlor-azobenzole, und zwar 15 % 2.4-, 5 % 2.4'- und 15 % 2.2'-Dichlor-azobenzol.

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ in Gegenwart von Azobenzol (in T. als Lösungsmittel):
Eingesetzt wurden 331 mg (0.66 mMol) Azobenzol.$AuCl_3$ und 420 mg (2.31 mMol) Azobenzol, Überschuß 1.97 mMol (66 % von 2.99 mMol). Die Aufarbeitung ergab 128 mg Au (0.65 mMol) und 710 mMol $Cl^{\ominus}$. Mit Hilfe der GC konnten die Anteile der chlorierten Azoverbindungen neben Azobenzol wie folgt bestimmt werden: 72 % Azobenzol, 19 % 2-, 8 % 4-Chlor-azobenzol und 1 % Dichlor-azobenzol.

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ in Gegenwart von 2-Chlor-azobenzol (in T. als Lösungsmittel):
Eingesetzt wurden 214.5 mg (0.442 mMol) Azobenzol.$AuCl_3$ und 51.5 mg (0.238 mMol) 2-Chlor-azobenzol, Überschuß 0.017 mMol (2.5 % von 0.680 mMol).
Nach der üblichen Aufarbeitung wurden gaschromatographisch nachgewiesen: wenig Azobenzol (ca. 1 %) und k e i n 4-Chlor-azobenzol neben ca. 80 % 2-Chlor-azobenzol und ca. 20 % Dichlorazobenzolen, bestehend aus 4 Teilen 2.4-, 1 Teil 2.4'- und 2 Teilen 2.2'-Dichlorazobenzol (s. Abb. 19).

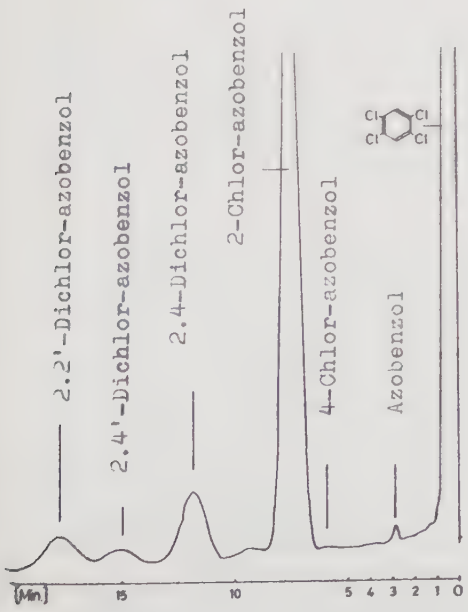


Abb. 19: Gaschromatogramm des Produktgemisches einer Zersetzung des Komplexes Azobenzol.$AuCl_3$

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ bei vermindertem Druck: 221 mg Azobenzol.$AuCl_3$ wurden in einer Sublimationsapparatur bei 0.05 Torr erhitzt. Die Sublimation begann oberhalb 140°. Unter kontinuierlicher Temperatur-Steigerung waren 90 Min. später bereits 190° erreicht. Am Boden des Kolbens war eine graue Masse zurückgeblieben, die weitgehend aus AuCl bestand (ca. 81 % Au nach gravimetrischer Bestimmung). Die am Finger kondensierte rote Substanz bestand nach GC-Analyse zu etwa 35 % aus Azobenzol, 23 % aus 2-Chlor-azobenzol und 42 % aus 2.2'-Dichlor-azobenzol. 4-Chlor-azobenzol war nicht nachweisbar.

Thermische Zersetzung von AuCl in Gegenwart von Azobenzol (in T. als Lösungsmittel):
Eingesetzt wurden 551 mg (2.37 mMol) AuCl und 463 mg (2.54 mMol) Azobenzol, Überschuß 1.35 mMol (53 % von 2.54 mMol). Nachgewiesen wurden 467 mg Au (2.37 mMol) und 1.06 mMol $Cl^{\ominus}$ (45 %). Mit Hilfe der GC wurden im Gemisch der löslichen Substanzen etwa 61 % Azobenzol, 23 % 2- , 14 % 4-Chlor-azobenzol und 1 % dichlorierte Azobenzole gefunden.

Thermische Zersetzung von AuCl in Gegenwart von 2-Chlor-azobenzol (in T. als Lösungsmittel):
Eingesetzt wurden 473 mg (2.03 mMol) AuCl und 220 mg (1.02 mMol) 2-Chlor-azobenzol (stöchiometrisch). Man erhielt 403 mg (2.05 mMol) Au. Mit Hilfe der GC konnte die organische Substanz aufgetrennt werden in rund 32 % 2-Chlor-azobenzol, 42 % 2.4-, 3 % 2.4'-, 15 % 2.2'-Dichlor-azobenzol und 5 % höher chlorierte Azobenzole.

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ in Azobenzol als Lösungsmittel (mit Versuchen, das Produktgemisch präparativ zu trennen):
Eingesetzt wurden 3.0 g (6.18 mMol) Azobenzol.$AuCl_3$ und 15.0 g (82.4 mMol) Azobenzol. Bei 160° begann die Goldabscheidung, nach 2 Stunden bei 170° wurde die Reaktion abgebrochen.
In Petroläther lösten sich 15.3 g Substanz, mit Methylenchlorid extrahierte man weitere 600 mg (mit einem Goldgehalt von 50.4 %), und in Königswasser lösten sich schließlich noch 1.0 g Au (5.08 mMol). Die Reaktion war erst zu etwa 82 % abgelaufen.
Mit Hilfe von Al-Oxid (Woelm, Akt.-Stufe IV) und Petroläther

sollten die Produkte vom Azobenzol-Überschuß abgetrennt werden. Nach einer Reihe von Trennoperationen reicherte man Azobenzol in den Vorläufen, 4-Chlor-azobenzol in den Mittelfraktionen und ein Gemisch mehrerer Stoffe in den Nachläufen an, wie durch ständige Kontrolle der Eluate mittels IR-Spektren nachgewiesen werden konnte.
Die einzige Substanz, die isoliert wurde, waren 10 mg eines Azobenzol- 4-Chlor-azobenzol-Gemisches mit Schmp. 81 - 87° (Lit. Schmp. von 4-Chlor-azobenzol bei 92° [98 d]).

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ in Azobenzol als Lösungsmittel:

Eingesetzt wurden 249 mg (0.51 mMol) Azobenzol.$AuCl_3$ und 795 mg (4.37 mMol) Azobenzol, Überschuß 4.11 mMol (84 % von 4.88 mMol). Bei der Aufarbeitung erhielt man 909 mg in Petroläther lösliche Substanz und 106 mg Au (0.54 mMol). Man bestimmte mit Hilfe der GC die Anteile von Azobenzol zu 83 %, von 4-Chlor-azobenzol zu 11 % und von 2-Chlor-azobenzol zu 5 %. Dichlor-azobenzole hatten sich nicht gebildet.

Thermische Zersetzung von Azobenzol.$AuCl_3$ in 1.2-Dichlorbenzol:

50 mg Azobenzol.$AuCl_3$ lösten sich beim Erwärmen orangerot in 2.5 ml 1.2-Dichlorbenzol. Beim Sieden unter Rückfluß (179°) hellte sich die Farbe der Lösung nach orangegelb auf, dann wurde eine Trübung und die Ausscheidung von Goldpulver beobachtet. 3 Stunden später lag eine schwarze Lösung vor. Die Wand des Kölbchens war mit einem Goldspiegel bedeckt. Es folgten Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und die Untersuchung des erhaltenen schwarzen Öls durch GC: Azobenzol und 2-Chlor-azobenzol im Verhältnis von 40 : 59 (4-Chlor- oder Dichlor-azobenzol waren nicht nachweisbar).
In einem zweiten Versuch löste man 39 mg (0.072 mMol) Komplex und 24 mg (0.133 mMol) Azobenzol in 1.2-Dichlorbenzol. Im GC zeigten sich nach der Zersetzung nur Azobenzol und 2-Chlor-azobenzol (ca. 3 : 1). Deutung: das Lösungsmittel reduziert einen Teil des Komplexes unter Freisetzung von Azobenzol. Diese Reaktion kann auch durch den Zusatz von freiem Azobenzol vor der Reaktion nicht merklich verändert werden.

Chemische Zersetzung von Azobenzol.$HAuCl_4$ in Gegenwart von Azobenzol (in T. als Lösungsmittel):
Umgesetzt wurden 219 mg (0.447 mMol) Azobenzol-Salz und 119 mg (0.653 mMol) Azobenzol (Überschuß 0.447 mMol, 42 % von 1.065 mMol). Reaktionstemperatur 190 - 210°. Gefunden wurden: 0.928 mMol $Cl^{\ominus}$ durch potent. Titration (ca. 56 % von 1.648 mMol). Im GC: ca. 50 % Azobenzol, 9 % 4-, 39 % 2-Chlor-azobenzol und 2 % Dichlor-azobenzole (4 Substanzen, Hauptbestandteil 2.4'-Dichlor-azobenzol).

Reaktion von Azobenzol mit Chlor in CCl_4:
900 mg Azobenzol wurden in [illegible] ml CCl_4 gelöst und Chlorgas, das zur Trocknung durch chlorgesättigte H_2SO_4 und zur Sättigung mit Lösungsmitteldampf durch chlorgesättigtes CCl_4 strömte, wurde bei Raumtemperatur durch die Lösung geleitet. Nach 2 Stunden entnahm man 2 ml der Lösung, vertrieb das CCl_4, nahm das zurückgebliebene rote Öl in wenigen Tropfen Benzol auf und prüfte im Gaschromatographen: 78 % Azobenzol, 19 % 2-, 0.5 % 4-Chlor-azobenzol und 1 % Dichlor-azobenzole (s. Abb. 20).

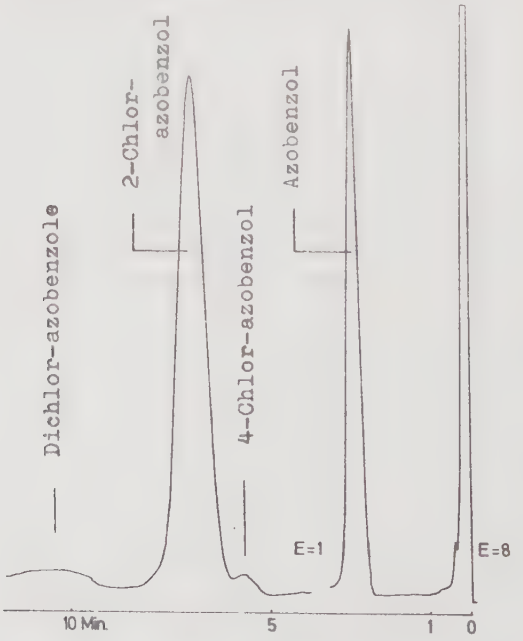


Abb. 20: Gaschromatogramm des Produktgemisches aus der Umsetzung von Azobenzol mit Chlor in Tetrachlormethan

VII.9. Molekulargewichtsbestimmungen

Die kryoskopischen Konstanten k von Nitrobenzol, Dimethylsulfoxid und Tetramethylensulfon (Sulfolan) wurden nach intensiver Reinigung der Lösungsmittel (s. Abschnitt VII.2.) mit Hilfe von 1-Chlor-2.4-dinitro-benzol, Maleinsäure-anhydrid oder Azobenzol bestimmt:

Lösungsmittel	Gefrierpunkt	kryoskopische Konstante k
Nitrobenzol	5.76° [86)]	6.79 ° kg / Mol (Lit. 6.852 [86)])
Dimethylsulfoxid	18.55° [90)]	4.1[illegible] ° kg / Mol (Lit. 4.36 [87)])
Sulfolan	28.86° [90)]	69 ° kg / Mol (Lit. 66.2 [111)])

In diesen drei Solventien löste man den Komplex Azobenzol.$AuCl_3$, um anhand der Gefrierpunktserniedrigung ΔT das Molekulargewicht MG bestimmen zu können.

Versuche mit Nitrobenzol

Arbeitet man nach der BECKMANN-Methode [66 b)], so gilt

$$MG \cdot \Delta T \cdot m_L = k \cdot m_T ,$$

wobei für m_L oder m_T die Masse des Lösungsmittels oder der Testsubstanz einzusetzen ist. Da das Lösungsmittel aus apparativen Gründen nicht eingewogen werden konnte, setzte man jeweils die konstante Menge von 20 ml ein. Die obige Beziehung wird dann in die folgende umgewandelt:

$$MG \cdot \Delta T = \frac{k}{m_L} m_T = k_L \cdot m_T .$$

k_L ist nun die modifizierte kryoskopische Konstante, die beim Einsatz von jeweils 20 ml des Lösungsmittels in die Rechnung eingeht.

Bestimmung von k_L des Nitrobenzols:

m_T = 934 mg 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol ($MG_{ber.}$ = 202), ΔT = 1.309°

$$k_L = 284 \text{ Grad.Mol}^{-1}$$

Bestimmung des Molekulargewichts von AB.$AuCl_3$ ($MG_{ber.}$ = 486):

m_T = 82.48 mg, k_L = 284 Grad.Mol^{-1},

zur Zeit t =	0.5 h,	ΔT = 0.050°,	$MG_{gef.}$ = 468,
	4.5 h,	0.052°,	452,
	17 h,	0.079°,	296,
	44 h,	0.113°,	207,
	59 h,	0.127°,	184.

(Die Konzentration des gelösten Komplexes betrug:
0.87 mMol Azobenzol.$AuCl_3$ / Mol Nitrobenzol).

Versuche mit Dimethylsulfoxid

Man arbeitete wieder nach dem Verfahren von BECKMANN [66 b], wobei auch hier jeweils 20 ml des Lösungsmittels einpipettiert wurden.

Bestimmung der modifizierten kryoskopischen Konstanten k_L:

m_T = 67.10 mg Maleinsäure-anhydrid ($MG_{ber.}$ = 98), ΔT = 0.130°

k_L = 190 Grad.Mol^{-1}

Bestimmung des Molekulargewichts von AB.$AuCl_3$ ($MG_{ber.}$ = 486):

m_T = 83.58 mg, k_L = 190 Grad.Mol^{-1}, ΔT = 0.065° (zeitlich unverändert)

$MG_{gef.}$ = 244

(Die Konzentration des gelösten Komplexes betrug:
0.61 mMol Azobenzol.$AuCl_3$ / Mol Dimethylsulfoxid).

Versuche mit Sulfolan

Sulfolan wurde nach dem Verfahren von RAST [66 c] verwendet.

Bestimmung der kryoskopischen Konstanten k von Sulfolan:

m_T = 65.50 mg Azobenzol ($MG_{ber.}$ = 182), m_L = 15.52 g, ΔT = 1.545°

k = 69 Grad.kg.Mol^{-1}

Bestimmung des Molekulargewichts von AB.$AuCl_3$ ($MG_{ber.}$ = 486):

m_T = 11.60 mg, m_L = 15.1 g, ΔT = 0.23°

$MG_{gef.}$ = 244

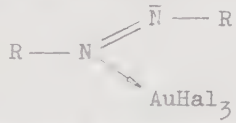
(Die Konzentration des gelösten Komplexes betrug:
0.19 mMol Azobenzol.$AuCl_3$ / Mol Sulfolan).

VIII. Zusammenfassung

1. Eine Reihe von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung Azo.$AuHal_3$ und Azo.$HAuHal_4$ (hal = Cl, Br) ist aus aliphatischen oder aromatischen Azoverbindungen auf verschiedenen Wegen hergestellt worden.

2. Als Vertreter der Azo-Komplexe des einwertigen Goldes wurde die Verbindung (p-Azotoluol.Au.Triphenylphosphan)$^{\oplus}$ $ClO_4^{\ominus}$ dargestellt.

3. Die Struktur der Komplexe Azo.$AuHal_3$ läßt sich durch die Formulierung einer N-Au-Bindung beschreiben. Auch der Komplex des einwertigen Goldes ist in dieser Weise aufgebaut.



4. Die Verbindungen der Zusammensetzung Azo.$HAuHal_4$ sind als Salze der Goldhalogenwasserstoffsäuren, d.h. als Diazenium-Tetrahalogenoaurate aufzufassen.

5. Zwei Vertreter der bisher unbekannten N-Methyl-N,N'-diaryldiazeniumsalze werden hergestellt und mit den erwähnten Komplexen und Salzen verglichen.

6. Die Eigenschaften der Komplexe und Salze sowie ihre NMR-, Elektronen- und IR-Spektren wurden untersucht und beschrieben. Aus den Daten wurden Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindungen gezogen.

7. Die thermische Zersetzung der Komplexe Azo.$AuHal_3$ ist am Beispiel des Azobenzol.$AuCl_3$ untersucht worden. Ein Mechanismus für die zweistufige Reduktion des dreiwertigen Goldes zum Metall unter gleichzeitiger Chlorierung des Liganden wurde vorgeschlagen.

IX. Literatur

1) A.J.CHALK, J.Amer.chem.Soc. 86, 4733 (1964)

2) R.HÜTTEL und H.DIETL, Angew.Chem. 77, 456 (1965)

3) R.HÜTTEL, H.REINHEIMER und H.DIETL, Chem.Ber. 99, 462 (1966)

4) R.HÜTTEL und H.REINHEIMER, Chem.Ber. 99, 2778 (1966)

5) R.HÜTTEL, H.REINHEIMER und K.NOWAK,
Tetrahedron Letters (London) 11, 1019 (1967)

6) R.HÜTTEL, U.RAFFAY und H.REINHEIMER, Angew.Chem. 79, 859 (1967)

7) R.HÜTTEL, P.TAUCHNER und H.FORKL, Chem.Ber. 105, 1 (1972)

8) R.HÜTTEL und H.FORKL, Chem.Ber. 105, 1664 (1972)

9) H.FORKL, Dissertation, Universität München (1972)

10) GMELINs Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Band 62, S. 686 ff (1954)

11) H.W.QUINN und D.N.GLEW, Canad.J.Chem. 40, 1103 (1962)

12) R.H.NUTTALL, B.R.ROBERTS und D.W.A.SHARP, J.chem.Soc.(London)
1962, 2854

13) D.NICHOLLS, B.A.WARBURTON und D.N.WILKINSON,
J.inorg.nucl.Chem. 32, 1075 (1970)

14) W.FISCHER, Dissertation, Universität Heidelberg (1892),
zitiert von J.T.HEWITT und F.G.POPE, Ber.dtsch.chem.Ges.
30, 1624 (1897)

15) M.BUSCH und A.RAST, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 521 (1897)

16) S.HÜNIG, G.BÜTTNER, J.CRAMER, L.GELDERN, H.HANSEN und E.LÜCKE,
Chem.Ber. 102, 2093 (1969)

17) H.FUNK und H.KÖHLER, Z.anorg.allg.Chem. 294, 233 (1958)

18) R.G.DENNING und J.THATCHER, J.Amer.chem.Soc. 90, 5917 (1968)

19) D.NICHOLLS und B.A.WARBURTON, J.chem.Soc. (London) A 1970, 346

20) M.S.KHARASCH und T.A.ASHFORD, J.Amer.chem.Soc. 58, 1733 (1936)

21) A.E.A.WERNER, Nature (London) 160, 644 (1947)

22) P.JACOBSON und F.HÖNIGSBERGER, Ber.dtsch.chem.Ges.
36, 4093 (1903)

23) J.P.KLEIMAN und M.DUBECK, J.Amer.chem.Soc. 85, 1544 (1963)

24) A.C.COPE und R.W.SIEKMAN, J.Amer.chem.Soc. 87, 3272 (1965)

25) S.P.MOLNAR und M.ORCHIN, J.organomet.Chem. 16, 196 (1969)

26) H.ONOUE, K.MINAMI und K.NAKAGAWA, Bull.chem.Soc.Japan 43, 3480 (1970)

27 a) A.C.COPE, J.M.KLIEGMAN und E.C.FRIEDRICH, J.Amer.chem.Soc. 89, 287 (1967)

b) A.C.COPE und E.C.FRIEDRICH, J.Amer.chem.Soc. 90, 909 (1968)

28) M.GREEN, R.B.L.OSBORN und F.G.A.STONE, J.chem.Soc. (London) A 1968, 3083

29) S.OTSUKA, A.NAKAMURA und H.MINAMIDA, Chem.Commun. 1969, 1148

30) M.I.BRUCE, M.Z.IQBAL und F.G.A.STONE, J.chem.Soc. (London) A 1970, 3204

31) H.-F.KLEIN und J.F.NIXON, Chem.Commun. 1971, 42

32) H.-F.KLEIN, Angew.Chem. 83, 363 (1971)

33) S.OTSUKA, T.YOSHIDA und Y.TATSUNO, Chem.Commun. 1971, 67

34) R.S.DICKSON, J.A.IBERS, S.OTSUKA und Y.TATSUNO, J.Amer.chem.Soc. 93, 4636 (1971)

35) D.L.WEBB und H.H.JAFFÉ, J.Amer.chem.Soc. 86, 2419 (1964)

36) F.D.GREENE und S.S.HECHT, Tetrahedron Letters (London) 7, 575 (1969)

37) G.M.BADGER, R.G.BUTTERY und G.E.LEWIS, J.chem.Soc. (London) 1953, 2143

38) O.DIELS und W.KOLL, Liebigs Ann. Chem. 443, 262 (1925)

39) I.D.BROWN und J.D.DUNITZ, Acta Cryst. 13, 28 (1960)

40) J.A.J.JARVIS, Acta Cryst. 14, 961 (1961)

41) A.L.BALCH und D.PETRIDIS, Inorg.Chem. 8, 2247 (1969)

42) R.MURRAY, Inorg.nucl.Chem.Letters 5, 611 (1969)

43) L.CAGLIOTI, L.CATTALINI, F.GASPARRINI, G.MARANGONI und P.A.VIGATO, J.chem.Soc. (London) A 1971, 324

44) V.GUTMANN und A.STEININGER, Mh.Chem. 96, 1173 (1965)

45) R.G.DENNING und J.THATCHER, 155th National Meeting of the Amer. Chem. Soc., San Francisco (Calif.), April 5, 1968, No. M 199 (zitiert in Lit. 18)

46) M.HERBERHOLD und W.GOLLA, J.organomet.Chem. 26, C 27 (1971)

47 a) M.J.S.DEWAR, Bull.Soc.chim.France 18, C 71 (1951)

b) J.CHATT und C.A.DUNCANSON, J.chem.Soc. (London) 1953, 2939

48 a) H.SUZUKI, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, Academic Press, New York - London (1967)

b) E.HASELBACH und A.SCHMELZER, Helv.chim.Acta 54, 1575 (1971), dort weitere Literatur-Hinweise

49) M.B.ROBIN, R.R.HART und N.A.KUEBLER, J.Amer.chem.Soc. 89, 1564 (1967)

50) Eine Literatur-Übersicht findet sich in den folgenden zwei Publikationen:

a) E.HASELBACH, J.A.HASHMALL, E.HEILBRONNER und V.HORNUNG, Angew.Chem. 81, 897 (1969)

b) E.HASELBACH und E.HEILBRONNER, Helv.chim.Acta 53, 684 (1970)

51) H.H.JAFFÉ und M.ORCHIN, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc., New York and London (1962)

52) R.R.HUNT und W.T.SIMPSON, J.chem.Physics 36, 580 (1962)

53) G.KORTÜM und H.RAU, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 68, 976 (1964)

54) J.R.RUBELL, Elektronenspektren organischer Moleküle, Bibliographisches Institut, Mannheim (1967)

55) S.F.MASON, J.chem.Soc. (London) 1962, 493

56) L.E.ORGEL, J.chem.Soc. (London) 1958, 4186

57) H.D.BARTUNIK, W.POTZEL, R.L.MÖSSBAUER und G.KAINDL, Z. Physik 240, 1 (1970)

58) A.K.GANGOPADHAYAY und A.CHAKRAVORTY, J.chem.Physics 35, 2206 (1961)

59) W.R.MASON und H.B.GRAY, Inorg.Chem. 7, 55 (1968)

60) W.BECK, W.P.FEHLHAMMER, P.PÖLLMANN, E.SCHUIERER und K.FELDL, Chem.Ber. 100, 2335 (1967)

61) H.H.JAFFÉ und R.W.GARDNER, J.Amer.chem.Soc. 80, 319 (1958)

62) G.E.LEWIS, J.org.Chemistry 25, 2193 (1960)

63) F.GERSON, E.HEILBRONNER, A. VAN VEEN und B.M.WALTER, Helv.chim.Acta 43, 1889 (1960)

64) D.MARTIN, A.WEISE und H.-J.NICLAS, Angew.Chem. 79, 340 (1967)

65) H.MEERWEIN, Chem.Ber. 89, 209 (1956)

66) HOUBEN - WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart
a) I/2, 843 (1959) b) III/1, 344 (1955)
c) III/1, 362 (1955) d) V/4, 55f (1960)
e) V/4, 323 (1960) f) VI/3, 338 (1965)
g) X/2, 757 (1967) h) X/3, 213, 467, 545 (1965)
i) X/3, 763 (1965)

67) J.BURNS, H. McCOMBIE und H.A.SCARBOROUGH, J.chem.Soc. (London) 1928, 2928

68) P.W.ROBERTSON, T.R.HITCHINGS und G.M.WILL, J.chem.Soc. (London) 1950, 808

69) A.WERIGO, Liebigs Ann. Chem. 165, 189 (1873)

70) M.S.KHARASCH und A.S.LEBELL, J.Amer.chem.Soc. 53, 3053 (1931)

71) H.SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1965)
a) S. 163 b) S. 170 c) S. 173 - 176

72) K.TORI, M.OTSURU und T.KUBOTA, Bull.chem.Soc.Japan 39, 1089 (1966)

73) B.E.KOROCH und N.V.RIGGS, Tetrahedron Letters (London) 10, 523 (1964)

74) J.P.FREEMAN, J.org.Chemistry 28, 2508 (1963)

75) A.KALDOR, I.PINES und R.F.PORTER, Inorg.Chem. 8, 1418 (1969)

76) C.H.CHANG, R.F.PORTER und S.H.BAUER, J.Amer.chem.Soc. 92, 5313 (1970)

77) H.ROSENBERGER, M.PETTIG, K.MADEJA, G.ENGELHARDT und R.RADEGLIA, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 73, 662 (1969)

78) I.GRÄNACHER, H.SUHR, A.ZENHÄUSERN und H.ZOLLINGER, Helv.chim.Acta 44, 313 (1961)

79) H.RAU, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 71, 49 (1967)

80) R.KÜBLER, W.LÜTTKE und S.WECKHERLIN, Z.Elektrochem., Ber.Bunsenges.physik.Chem. 64, 650 (1960)

81) J.BRANDMÜLLER, H.HACKER und H.W.SCHRÖTTER, Chem.Ber. 99, 765 (1966)

82) R.J.W. LE FÈVRE und R.L.WERNER, Austral.J.Chem. 10, 26 (1957)

83) G.A.OLAH, Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. I, Interscience Publishers, New York - London - Sydney (1963)

84) S.PATAI, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, S. 42. Interscience Publishers, London - New York - Sydney - Toronto (1970)

85) J.REEDIJK, P.VRIJHOF und W.L.GROENEVELD, Inorg.chim.Acta 3, 271 (1969),

vgl. auch V.GUTMANN, Angew.Chem. 82, 858 (1970)

86) A.WEISSBERGER und E.S.PROSKAUER, Technique of Organic Chemistry, Vol. 7: Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Completely Revised 2nd Edition, Interscience Publishers, Inc., New York (1955)

87) B.TeICHMANN und D.ZIMBARTH, J.prakt.Chem. (4) 32, 230 (1966)

88) H.L.SCHLÄFER und W.SCHAFFERNICHT, Angew.Chem. 72, 618 (1960)

89) L.F.FIESER und M.FIESER, Reagents for Organic Synthesis, S. 1144, John Wiley and Sons, Inc., New York (1967)

90) S.F.BIRCH und D.T. McALLAN, J.chem.Soc. (London) 1951, 2556

91) M.E.DIEMER, J.Amer.chem.Soc. 35, 552 (1913)

92) R.E.LUTZ und M.R.LYTTON, J.org.Chemistry 2, 68 (1937)

93) P.STARKE, J.prakt.Chem. (2) 59, 204 (1899)

94) D.P.G.HAMON, G.E.LEWIS und R.J.MAYFIELD, Austral.J.Chem. 21, 1053 (1968)

95) B.T.NEWBOLD und D.TONG, Canad.J.Chem. 42, 836 (1964)

96) Organic Syntheses, 5th Printing, Coll. Vol. 2, S. 208, John Wiley and Sons, Inc., New York (1948)

97) F.P.JAHN, J.Amer.chem.Soc. 59, 1761 (1937)

98) BEILSTEINs Handbuch der organischen Chemie
a) 5, E III b) 16, H
c) 16, E I d) 16, E II

99) J.T.EDWARD, J.chem.Soc. (London) 1956, 222

100) J.VOLHÄNDER und F.MEYER, Liebigs Ann. Chem. 320, 121 (1901)

101) B.M.BOGOSLOVSKIJ, J.Gen.Chem. USSR 16, 193 (1946),
zitiert in C.A. 41, 104 i (1947)

102) K.BRAND, J.prakt.Chem. (2) 67, 145 (1903)

103) J.E.LEWIS und R.J.MAYBILL, Austral.J.Chem. 21, 1601 (1968)

104) R.H.WIMBS und R.L.BAYER, J.Amer.chem.Soc. 82, 3454 (1960)

105) D.R.FAHEY, J.organomet.Chem. 27, 283 (1971)

106) A.H.COOK, J.chem.Soc. (London) 1938, 876

107) W.HAMPE, Chemiker-Ztg. 11, 816 (1887)

108) H.J.NEUGEBAUER, Dissertation, Universität München (1965)

109) J.THIELE, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 2578 (1909)

110) L.CONDAL-BOSCH, Chem.Education 41, A 235 (1964)

111) R.L.BURWELL JR. und C.H.LANGFORD,
J.Amer.chem.Soc. 81, 3799 (1959)

Lebenslauf

Alfred Konietzny

geboren	am 1. November 1940 in Kassel
Eltern :	Julius Konietzny, kaufm. Angestellter
	Gertrud Konietzny, geb. Albrecht

Ausbildung :

1946 - 1951	Volksschule Kassel-Wolfsanger
1951 - 1960	Goetheschule Kassel, Gymnasium für Jungen
März 1960	Reifeprüfung
1960 - 1962	Dienstzeit bei der Bundeswehr
1962 - 1964	Studium der Chemie an der Univ. Marburg
Juli 1964	Diplom-Vorprüfung in Marburg
seit WS 1964 / 1965	Fortsetzung des Chemiestudiums an der Universität München
Juli 1967	Diplom-Hauptprüfung in München
seit WS 1967 / 1968	Anfertigung der Diplomarbeit und der Dissertation im Institut für Organische Chemie der Universität München